

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВП РАН)
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ (РУДН)

На правах рукописи

АВАНДЕЕВА ОЛЬГА ПЕТРОВНА

**Методические аспекты мониторинга качества вод для зон
повышенного экологического риска нефтегенных загрязнений (на
примере Чебоксарского водохранилища)**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата географических наук

Научный руководитель:
Баренбойм Григорий Матвеевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

Научный соруководитель:
Степановская Ираида Александровна,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
ФГБУН Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова
Российской академии наук

Москва — 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Чебоксарское водохранилище: анализ состояния в связи с разработкой системы мониторинга качества вод зон повышенного экологического риска	10
1.1. Общие требования к выбору объекта исследования	10
1.2. Физико-географическая характеристика Чебоксарского водохранилища	11
1.3. Оценка качества вод Чебоксарского водохранилища	16
1.4. Характеристика качества вод основных притоков	21
1.5. Оценка вклада в качество вод Чебоксарского водохранилища территории водосбора, атмосферного переноса.....	23
1.6. Оценка основных источников антропогенного воздействия на формирование качества вод.....	24
1.7. Зоны повышенного экологического риска на Чебоксарском водохранилище	26
1.8. Состояние систем мониторинга качества вод Чебоксарского водохранилища применительно к зонам повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения	31
Выводы	34
Глава 2. Определение индивидуальных или групповых приоритетных углеводородных компонентов нефти, обоснование необходимости их включения в систему мониторинга нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища	35
2.1. Нефть в воде как смесь углеводородов и сопровождающих веществ	35
2.2. Определение группового и индивидуального состава углеводородов в анализируемой нефти	36
2.3. Поведение разлитой нефти и нефтепродуктов в водных объектах.....	39
2.4. Прогноз биологической активности некоторых индивидуальных углеводородов нефти из нефтепровода Альметьевск-Горький	47
2.5. Хлорорганические соединения в нефти.....	51
Выводы	54
Глава 3. Определение неуглеводородных компонентов нефти, обоснование необходимости их включения в систему мониторинга повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища.....	55
3.1. Доминантные металлы в нефти	55
3.2. Оценка радиоактивности урана в нефти (по данным содержания в золе)	57
3.3. Определение естественной радиоактивности анализируемой нефти	58
3.4. Определение содержания в донных отложениях некоторых тяжелых металлов и радионуклидов как компонентов нефти	59
3.5. Редкоземельные элементы в составе нефтегенного загрязнения вод	63
3.6. Предварительная оценка опасности обнаруженных в нефти химических веществ	74
Выводы	75
Глава 4. Развитие технологии и технических средств мониторинга качества вод на примере Чебоксарского водохранилища.....	77

4.1. Предпосылки развития существующих технологий мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска экстремальных нефтегенных загрязнений Чебоксарского водохранилища.....	77
4.2. Разработка новых технологий и технических средств системы мониторинга качества вод для зон высокого экологического риска на Чебоксарском водохранилище.....	81
4.3. Рекомендации по использованию технических средств наблюдения за качеством вод применительно к зонам повышенного экологического риска, связанного с нефтегенным загрязнением.....	97
Выводы.....	101
Глава 5. Научные и технологические основы разработки информационной системы мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища.....	102
5.1. Постановка проблемы.....	102
5.2. Выбор платформы информационной системы мониторинга.....	102
5.3. Разработка алгоритма многофункциональной информационной системы мониторинга водных объектов.....	104
5.4. Некоторые технологические решения для МИСМ ВО.....	106
5.5. Возможности использования МИСМ ВО.....	113
5.6. Пути развития МИСМ ВО.....	114
Выводы.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
Список литературы.....	118
Приложение 1. Некоторые информационные материалы по оценке возможного опасного действия различных веществ и оценка их легитимности в Российской Федерации.....	129
Приложение 2. Оценка биологической активности некоторых индивидуальных углеводов.....	135
Приложение 3. Таблица 3.6 - Виды известной активности и расчетного токсического действия некоторых индивидуальных соединений, обнаруженных в нефти нефтепровода Альметьевск-Горький.....	143
Приложение 4. Методические аспекты определения содержания редкоземельных элементов в воде и донных отложениях.....	147

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на наметившуюся в последние годы положительную тенденцию уменьшения антропогенной нагрузки на отдельные водные объекты, заметного улучшения качества поверхностных вод не происходит. По данным государственного доклада «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2012 году» максимальную нагрузку от загрязнения испытывают бассейны рек Волги, Оби и Амура.

Одной из причин ухудшения качества природных вод является нефтегенное загрязнение. По данным Государственного доклада «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2013 году» только в течение 2013 г. на объектах нефтегазодобывающей промышленности и магистрального трубопроводного транспорта произошло 13 аварий, сопровождавшихся разливами нефти и нефтепродуктов, а также 12983 порыва промысловых нефтепродуктов.

К основным источникам нефтегенного загрязнения водных объектов относятся места добычи и переработки нефти, а также складирования и транспортировки нефти и нефтепродуктов трубопроводным, танкерным и железнодорожным транспортом. Защита водных объектов от загрязнений нефтью и нефтепродуктами связана с разработкой современных систем мониторинга качества вод в зонах, расположенных в непосредственной близости к источникам нефтегенного загрязнения.

В настоящей работе мониторинг качества поверхностных вод применительно к нефтегенному загрязнению – это система регулярных наблюдений за гидрохимическими, гидрофизическими и гидробиологическими показателями в зонах повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения с целью информационного обеспечения управленческих решений, направленных на минимизацию ущербов от негативного изменения качества вод и обеспечение водоохраных мероприятий. В рамках данной работы рассмотрены, прежде всего, гидрохимические показатели.

При этом под зонами повышенного экологического риска понимается территория или акватория, в пределах которой имеется потенциальная опасность возникновения чрезвычайных экологических ситуаций.

Нефть представляет собой многокомпонентную смесь углеводородных и неуглеводородных составляющих, и при попадании в водный объект её состав может сильно меняться. Поэтому система мониторинга нефтегенного загрязнения водных объектов должна включать:

- наблюдения в оперативном режиме за зонами повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения с использованием станций непрерывного контроля качества вод,

позволяющих обнаруживать аварийный разлив нефти или нефтепродуктов на ранних стадиях, по определенному перечню показателей, характеризующих эти разливы;

- контроль качества вод применительно к анализу последствий аварийных разливов для биоты (включая гидробиоту) и населения по более широкому спектру веществ, содержащихся в нефти и приносящих негативное воздействие, путем анализа состава воды и донных отложений в специализированных лабораториях;

- использование современных информационных технологий в рамках системы поддержки управляющих решений по ликвидации последствий аварийных загрязнений нефтью.

Процесс создания такой системы требует ориентированных научных исследований и технологических разработок. В целом, подобную работу целесообразно организовать на примере конкретного водного объекта. В качестве такого объекта было выбрано Чебоксарское водохранилище, испытывающее сильное антропогенное воздействие из-за развитой инфраструктуры, в том числе нефтяной, в пределах своего бассейна, и являющееся одним из наиболее загрязненных в Волжско-Камском каскаде.

По данным Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды в 2013 г. вода большинства створов (61%) характеризовалась как «очень загрязненная». При этом Чебоксарское водохранилище имеет важное народно-хозяйственное значение, является источником питьевого водоснабжения ряда городов и водоемом рыбохозяйственного значения.

В пределах бассейна Чебоксарского водохранилища расположены крупные источники нефтегенного загрязнения, в том числе, способные формировать зоны повышенного экологического риска. Важно отметить также, что его нормальный подпорный уровень не доведен до проектной отметки. В настоящее время рассматривается вопрос о возможности его подъема на 5 м и доведения до проектного уровня 68 м, в связи с чем разработка системы мониторинга зон повышенного экологического риска для Чебоксарского водохранилища является актуальной.

Целью работы является разработка методических основ определения показателей нефтегенного загрязнения вод и оценки опасности такого загрязнения, а также технологических решений раннего обнаружения нефтяных разливов, необходимых для создания системы мониторинга зон повышенного риска нефтегенных загрязнений как базовой для водных объектов на примере Чебоксарского водохранилища.

Для достижения названной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) провести по информационным источникам общую оценку качества вод Чебоксарского водохранилища, выявить зоны повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения

водохранилища, оценить существующую систему мониторинга качества вод применительно к контролю нефтегенных загрязнений;

2) экспериментально выявить приоритетные компоненты нефтегенного загрязнения органического и неорганического происхождения, определить оптимальные методы их обнаружения и оценки их токсического действия;

3) разработать требования к системам детектирования ранних стадий нефтяных разливов, а также технологические основы автоматизированного и дистанционного контроля зон повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения;

4) разработать схему наблюдения за качеством вод на Чебоксарском водохранилище применительно к зонам повышенного экологического риска, формируемого нефтегенным загрязнением;

5) разработать информационное обеспечение в рамках системы мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска нефтегенного происхождения.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые представлена комплексная оценка содержания всех химических классов и групп веществ, загрязняющих водный объект при экстремальном нефтегенном загрязнении: углеводородов нефти, вторичных продуктов углеводородов (УВ) и хлорированных УВ, тяжелых металлов, включая редкоземельные элементы, и радионуклидов.

2. Выполнена на модельном эксперименте оценка распределения компонентов нефти в водном объекте по глубине, а также их токсического действия, с использованием информационных технологий, основанных на использовании баз данных по опасности химических соединений и на связи между структурой углеводорода и его биологической активностью.

3. Предложен новый метод идентификации сорта разлитой нефти в водном объекте по соотношению концентраций редкоземельных элементов, как дополнительный к другим подходам по идентификации нефти при аварийном разливе.

4. Разработаны технологические основы систем детектирования ранних нефтяных разливов, предусматривающие использование комплекса контактных и дистанционных средств наблюдения.

5. Предложена схема наблюдения за качеством вод на Чебоксарском водохранилище применительно к зонам повышенного экологического риска, формируемого нефтегенным загрязнением.

6. Разработано информационное обеспечение в рамках системы мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска как системы поддержки управляющих решений по ликвидации последствий аварийных загрязнений нефтью.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке методических и технологических основ системы мониторинга качества вод Чебоксарского водохранилища применительно к зонам повышенного экологического риска, связанных с экстремальными нефтегенными загрязнениями, при использовании оригинальных измерительных и информационных технологий. Развитый подход включает возможность использования разработанной информационно-измерительной базы для других водных объектов.

Предложенные **методические принципы, технические и информационные средства** позволяют с большей полнотой анализировать текущее состояние качества вод контролируемого водного объекта для зон повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения, оценивать качество вод при аварийных разливах нефти, а также проводить обработку информации для принятия эффективных решений по управлению качеством вод, связанных с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов. Они могут быть применены и для других крупных водохранилищ.

Защищаемые положения

1. Система мониторинга зон повышенного риска экстремального нефтегенного загрязнения, включающая детектирование нефтяных разливов контактными и дистанционными методами, методы химического анализа компонентов нефти и информационную систему оценки и прогноза последствий нефтегенного загрязнения.

2. Обоснование перечня приоритетных загрязняющих веществ при экстремальном нефтегенном загрязнении, включающего индивидуальные углеводороды или их химические группы, хлорорганические вещества, а также типичные для нефти металлы, радионуклиды и редкоземельные элементы.

3. Метод идентификации сорта разлитой нефти в водном объекте по соотношению концентраций редкоземельных элементов как дополнительный к другим подходам по идентификации нефти при аварийном разливе.

4. Технологические основы систем детектирования ранних нефтяных разливов как комплекс контактных и дистанционных средств наблюдения.

5. Современная информационно-аналитической система мониторинга качества вод Чебоксарского водохранилища как система поддержки принятия управленческих решений по контролю и ликвидации последствий нефтегенного загрязнения.

Научные, методические и созданные на их основе некоторые технические и информационные разработки (проект автоматической станции мониторинга, алгоритм

функционирования информационной системы) приняты ОАО «Мосводоканал» в рамках договора между ИВП РАН и ОАО «Мосводоканал» (2009-2011 гг.), а также вошли в работу, выполненную в интересах Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации в рамках государственного контракта между ИВП РАН и ФГБУ «Центр развития водохозяйственного комплекса» (2012-2014 гг.).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на Международной научной конференции молодых ученых и талантливых студентов «Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность» (Москва, 2010, 2011, 2012), XV научно-практической конференции «Устойчивое развитие регионов: ситуации и перспективы» (Переславль-Залесский, 2012), Всероссийской научной конференции «Вода и водные ресурсы: системообразующие функции в природе и экономике» (Цимлянск, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Науки о Земле: устойчивое развитие территорий – теория и практика» (Чебоксары, 2012), XII научно-практической конференции «Проблемы прогнозирования чрезвычайных ситуаций» (пос. Быково, Подольский р-н, Московская область, 2012 г.), Общественных слушаниях «Экологические последствия подъема уровня Чебоксарского водохранилища до отметки 68 метров» (Москва, 2012 г.), Технической конференции (семинаре) по вопросам методического и лабораторного обеспечения совместного российско-китайского мониторинга качества трансграничных вод (Обнинск, Калужская область, 2012 г.), Межрегиональной научной конференции «Проблемы Чебоксарского водохранилища» (Нижний Новгород, 2013 г.), Международной научно-практической конференции «Проблемы комплексного обустройства техноприродных систем» (Москва, 2013 г.), Международной конференции «Управление развитием крупномасштабных систем (MLSD)» (Москва, 2012, 2013).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 27 печатных работ, из них 5 в изданиях по перечню ВАК. Получено два патента на изобретения, связанные с измерительными устройствами мониторинга.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 4 приложений. Список использованной литературы содержит 153 наименования. Основной текст диссертации содержит 128 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка, 24 таблицы. Приложения содержат 21 страниц машинописного текста, включая 3 таблицы.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы, д.ф.-м.н., проф., гл. науч. сотр. ИВП РАН Баренбойму Г.М. и научному соруководителю работы, к.т.н., ведущ. науч. сотр. ИПУ РАН Степановской И.А. за руководство работой и помощь, оказанную при подготовке диссертации; д.ф.-м.н., проф., зав. лабораторией охраны вод ИВП РАН Веницианову Е.В. за поддержку работы и консультацию; коллектив лаборатории охраны вод ИВП РАН за участие в обсуждении данной работы и персонально к.г.н., науч. сотр. Чиганову М.А. за содействие в процессе выполнения данной работы; к.х.н., зам. директора Института проблем мониторинга окружающей среды ФГБУ НПО «Тайфун» Росгидромета Запезалову М.А. за помощь в проведении лабораторных определений состава нефти, а также за организацию научного семинара по теме диссертационной работы; сотрудникам Компании ООО «Аналит Продактс»

за помощь в осуществлении анализа проб воды и донных отложений; д.х.н., зав. лабораторией аналитической экотоксикологии ФГБУН Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН Бродскому Е.С. за помощь в определении углеводородных компонентов нефти; генеральному директору ООО «Генесто Лазер» Драчеву А.А. за предоставление возможности проведения испытаний флуоресцентного лидара; сотрудникам НПО «СПЕКТРОН» за помощь в анализе проб нефти; Гурьяновой Н.П. и Гурьянову Д.В. за помощь в отборе проб.

Глава 1. Чебоксарское водохранилище: анализ состояния в связи с разработкой системы мониторинга качества вод зон повышенного экологического риска

1.1 Общие требования к выбору объекта исследования

Поставленная в работе цель предполагает проведение исследований, направленных на разработку методических основ, а также некоторых технологических решений мониторинга качества вод для зон повышенного экологического риска нефтегенных загрязнений Чебоксарского водохранилища.

Основными критериями выбора Чебоксарского водохранилища в качестве объекта, для которого необходима актуальная современная система мониторинга качества вод зон повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения, являются следующие:

- многоцелевое использование, в том числе для целей питьевого водоснабжения, рыбного хозяйства, рекреации;
- планируемый подъем проектного уровня водохранилища;
- наличие источников интенсивного антропогенного воздействия на водный объект;
- наличие зон высокого экологического риска, формируемых факторами нефтегенного загрязнения;
- отсутствие системы мониторинга нефтегенных загрязнений современного уровня.

Чебоксарское водохранилище является самым молодым в Волжско-Камском каскаде и имеет важное народно-хозяйственное значение (источник питьевого водоснабжения ряда городов, элемент волжской судоходной системы, водоем рыбохозяйственного значения, объект рекреации), подвергается воздействию широкого спектра антропогенных источников загрязнения. В непосредственной близости к водохранилищу либо в его акватории располагаются несколько потенциальных источников возникновения чрезвычайных экологических ситуаций (магистральные нефтепроводы, нефтебазы, шламонакопитель химических отходов «Белое море» и др.).

Важно отметить, что его нормальный подпорный уровень не доведен до проектной отметки. В настоящее время рассматривается вопрос о возможности его подъема на 5 м и доведения до проектного уровня 68 м. [1]. Подъем уровня Чебоксарского водохранилища несомненно приведет к серьезным экологическим последствиям, поэтому необходимость существования адекватной системы мониторинга зон повышенного экологического риска является актуальной. Для разработки такой системы необходима достаточно полная

информация о состоянии Чебоксарского водохранилища. Она должна включать в себя следующие основные сведения:

- физико-географическую характеристику (расположение, основные морфометрические показатели, гидрологический режим, описание климата, почв, гидробиоты и др.);
- основные характеристики качества вод водохранилища и его притоков (гидрологические, гидрофизические, гидрохимические и гидробиологические), а также состав донных отложений;
- оценка вклада в качество вод территории водосбора, атмосферного переноса;
- оценка основных источников антропогенного воздействия на формирование качества вод;
- данные о существующих зонах повышенного экологического риска;
- анализ деятельности существующей системе мониторинга применительно к зонам повышенного экологического риска.

В качестве информационных источников при описании Чебоксарского водохранилища, включая качество его вод, были использованы государственные доклады о состоянии окружающей среды, водных объектов Российской Федерации и отдельных её субъектов (Нижегородской области, Республики Марий Эл и Чувашской Республики); научно-исследовательские отчеты о состоянии Чебоксарского водохранилища, находящиеся в свободном доступе в Интернете; монографии и публикации по тематике работы; материалы по оценке воздействия на окружающую среду при возможном подъеме уровня Чебоксарского водохранилища; картографические материалы; результаты экспедиционных исследований 1998, 2002, 2003 и 2005 г., полученные Государственным центром водохозяйственного мониторинга Минприроды России (ГЦВМ) и ИВП РАН совместно с рядом других организаций; собственные исследования.

1.2. Физико-географическая характеристика Чебоксарского водохранилища

Основные морфометрические показатели

Начало заполнения Чебоксарского водохранилища пришлось на 1981 год. Заполнение ложа водохранилища было приостановлено на отметке 63 м (проектный уровень 68 м).

Водохранилище расположено на территории трех субъектов Российской Федерации, в зону его влияния попадают земли 14 административных районов, в том числе 6 – в Нижегородской области, 3 – в республике Марий-Эл, 4 – в Чувашии. В зоне водохранилища расположены 6 городов и 119 населенных пунктов [2].

При НПУ 63,0 м Чебоксарское водохранилище представляет собой подпертый бьеф, работающий на транзите стока, поступающем по Волге из Горьковского водохранилища и с боковой приточностью из рек Суры, Оки, Ветлуги и других. Гидроузел срезает высокую волну весеннего половодья, существенно не изменяя внутригодовое распределение стока [1].

При отсутствии значительной регулирующей емкости водохранилища оно практически не осуществляет регулирования стока, при этом имеет один из самых высоких по каскаду коэффициент водообмена при существенной мелководности. Это обеспечивает высокую сменяемость водных масс водохранилища, сопоставимую в русловой части с речными участками, работающими в транзитном режиме. Повышение уровня Чебоксарского водохранилища приведет к уменьшению его водообмена: на верхнем участке в 5 - 6 раз, а на нижнем - в 2 - 3 раза [3].

Основные показатели Чебоксарского гидроузла с существующим подпорным уровнем 63,0 м и проектным уровнем 68,0 м представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные показатели Чебоксарского гидроузла [1, 4, 5]

№ пп	Наименование показателя	Единица измерения	Показатели при разных проектных уровнях Чебоксарского водохранилища	
			63,0 м	68,0 м
1	Площадь зеркала	км ²	1337	2585
2	Площадь нормируемых 2-х метровых мелководий	км ² /%	340/31,5	445/20,7
3	Площади затопленных земель	км ²	1118,33	2162,42
4	Площадь подтопления	км ²	306,94	712,96
5	Полная емкость	км ³	4,6	12,6
6	Полезная емкость	км ³	-	5,35
7	Длина водохранилища			
	- по Волге	км	260	335
	- по Оке	км	-	104
	- по Суре	км	123	176
	- по Ветлуге	км	83	142
8	Глубина			
	- средняя	м	4,3	5,9
	- максимальная	м	24,0	30,0
9	Кратность водообмена в год средней водности	-	24	9
10	Минимальный санитарный пропуск в нижний бьеф гидроузла	м ³ /с	700	1000
11	Нормальный подпорный уровень	мБС*	63,0	68,0
12	Уровень мертвого объема	мБС	63,0	65,0

Примечание: * - высота в метрах в Балтийской системе высот.

Чебоксарское водохранилище делят на 6 участков исходя из гидрологических особенностей, а также с учетом его расположения в пределах 3 регионов России (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 - Схема Чебоксарского водохранилища при НПУ 63,0 м [6].

Заполнение Чебоксарского водохранилища до промежуточной отметки 63 м привело почти повсеместно к активизации экзогенных геологических процессов [7]. Оползни прослеживаются почти на всем протяжении волжского склона, за исключением ограниченных участков распространения надпойменных террас притоков р. Волги (р. Ветлуга, р. Сура, р. Парат и др.) и на участках с берегоукрепительными сооружениями у крупных городов (г. Козьмодемьянск, г. Чебоксары и др.). По объему оползни невелики, но в сочетании с обвально-осыпными процессами и волновой абразией оказывают существенное влияние на экологическое состояние береговой зоны [7].

По исследованиям 1981-1995 годов со времени заполнения Чебоксарского водохранилища до 63 отметки, величина размыва правого берега достигла 35 м (с. Ильинка), а левого берега – 25 м (санаторий «Чувашия»). В настоящее время скорость берегопереработки составляет в среднем 1-3 м в год [8]. С подъемом уровня Чебоксарского водохранилища до отметки 68 м процессы переработки берегов резко усилятся, а их отступление может достичь 40 - 80 м по правому берегу и 50 - 70 м по левому [7].

Геологический разлом в зоне Чебоксарского водохранилища

В связи с наличием в зоне Чебоксарского водохранилища глубинного разлома [9] возможно проявление разнообразных продуктов флюидной активности недр, не связанных с антропогенным воздействием. К ним относятся аномально высокие концентрации в подземных водах ртути, мышьяка, свинца, меди, сероводорода, урана. Аномальная зона сопровождается высоким содержанием радона и урана в подземных водах и повышенным уровнем гамма-активности на земной поверхности.

Гидрологический режим

Характерными чертами современного гидрологического режима водохранилища являются большая протяжённость участка переменного подпора (его выклинивания) от Нижнего Новгорода до Просек, высокий коэффициент водообмена – максимальный из всех водохранилищ Волжско-Камского каскада, значительный вклад боковой приточности, повышенные скорости течений воды, составляющие в русловой части 0,2 – 0,3 м/сек. в поверхностном слое даже в межень, а в период половодья, достигающие 0,5 – 0,6 м/сек [6].

Направление течения в русловой части водохранилища в целом не меняется. Изменение направлений течений приурочено к озеровидным плесам и устьевым участкам рек (заливов), впадающих в этих зонах, где регистрировались застойные и циркуляционные зоны с восходящими вдоль береговыми течениями [4].

Наибольшее развитие ветро-волновые процессы получили в районах городов Васильсурска и Козьмодемьянска, а также в приплотинном плесе Чебоксарского гидроузла [4].

Климатические условия

Климатические условия в пределах Чебоксарского водохранилища довольно однообразны, что обусловлено относительно небольшими размерами его площади акватории и равнинным характером рельефа. Климат умеренно-континентальный, с теплым летом и холодной зимой, а также хорошо выраженными переходными сезонами. Средняя годовая температура воздуха изменяется от 3,0 на севере до 4,5°С на юге [10]. Осадков выпадает около 550 мм в год. Засушливые периоды могут быть весной и в первую половину лета [11].

Зимой и весной преобладающими ветрами являются юго-восточные, южные и западные. В конце весны, всё лето и осень преобладают западные, северо-западные и частично, северные ветра.

Почвенный покров

Преобладающими типами почв северной подзоны лесостепи в бассейне Чебоксарского водохранилища являются дерново-подзолистые, серые лесные, лугово-серые, дерново-глеевые и перегнойно-глеевые почвы.

В случае подъема уровня водохранилища в зону затопления водохранилища попадут почвы зонального типа образования – дерново-подзолистые и серые лесные. Кроме того, в эту зону попадут луговые и влажно-луговые почвы, сформированные под луговой растительностью в условиях повышенного поверхностного увлажнения и постоянной связи с почвенно-грунтовыми водами. Незначительную часть зоны затопления занимают болотные низинные почвы, сформированные в пониженных элементах рельефа в условиях избыточного грунтового увлажнения [12].

Растительность и животный мир

Чебоксарское водохранилище расположено в пределах Среднерусской провинции Русско-Европейской области северной подзоны лесостепной зоны. В настоящее время естественная растительность территории современной Среднерусской лесостепи сильно изменена хозяйственной деятельностью человека. Интенсивная вырубка лесов продвинула лесостепной ландшафт в область прежде сплошных широколиственных лесов. Чебоксарское водохранилище в пределах Республики Марий Эл и северо-западная его часть в пределах Нижегородской области расположены в зоне смешанных лесов. Юго-восточная часть водохранилища в пределах Нижегородской области и вся его часть в пределах Чувашии расположены в зоне лиственных лесов с элементами лесостепи [12].

В настоящее время в зоне Чебоксарского водохранилища фактически сформировались новые биоценозы, адаптировавшиеся к условиям водохранилища с отметкой 63,0 м. В зоне сильного подтопления произошла частичная смена видового состава растительности. Доминирующую роль приобрели макрофиты, что привело к снижению производительности

сенокосов [12]. Возобновившиеся в зоне лесосводки лесные насаждения в настоящее время выполняют водоохранную, водорегулирующую и почвозащитную роль. Наличие в зоне влияния Чебоксарского водохранилища разнообразных флористических и фаунистических сообществ, в том числе и интразональных, позволяет предположить, что видовой состав растений и животных за период, прошедший со времени наполнения водохранилища, в основном, сохранился [12].

1.3. Оценка качества вод Чебоксарского водохранилища

Общая характеристика качества вод

Качество вод – это соответствие состояния вод требованиям их потребителя. В наших исследованиях это их соответствие требованиям к источникам хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, а также к рыбохозяйственным водоемам. Согласно СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод [13] качество вод для этих целей определяется её физико-химическими характеристиками, а также наличием биологических возбудителей заболеваний (вирусные, бактериальные, паразитарные). В данной работе, оценка качества вод по возбудителям заболеваний не рассматривается.

Вода Чебоксарского водохранилища практически во всех пунктах контроля соответствует 3-му классу качества и по данным Государственного доклада «О состоянии и охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 г.» характеризуется как «очень загрязненная» [14]. Самое низкое качество воды (4 класс разряда «а») отмечается на участках водохранилища в районе г. Кстово, где максимальные концентрации нитритного азота достигают 10 предельно-допустимых концентраций (ПДК) [14].

По данным наблюдений Государственного федерального учреждения по обеспечению инженерных защит Чебоксарского водохранилища по Нижегородской области в 2013 г. состояние Чебоксарского водохранилища продолжает оставаться неудовлетворительным, характеризуются по значениям удельного комбинаторного индекса загрязненности воды по классу, разряду, качеству воды от 3Б «очень загрязненная» до 4А «грязная». Наиболее распространенными загрязняющими веществами являются алюминий, железо, марганец, медь, цинк, ХПК, нитриты, нефтепродукты, азот аммонийный [15].

При этом качество воды верхних участков Чебоксарского водохранилища практически полностью определяются водами вышележащих водоемов; нижние участки - районы с новыми физическими и химическими свойствами сформировавшейся водной массы собственно водохранилища [16].

На основе данных экспедиционных исследований ГЦВМ и собственных, в водохранилище обнаружено 55 химических элементов. Данные обрабатывались по 9 створам Чебоксарского водохранилища и устьевых зон его крупных притоков. Систематические сезонные превышения (1998, 2002, 2003, 2005, 2013) ПДК_{рх} наблюдаются по следующим элементам (значения в

скобках даны по данным на 2013 г. на административной границе Республики Марий Эл и Чувашской Республики): марганец (7,6), литий (6,7), медь (4,0), железо (2,1).

Для выявления вклада бассейна Чебоксарского водохранилища на качество его вод путем привнесения загрязняющих веществ, было рассмотрено содержание некоторых неорганических веществ в пределах от административной границы Чувашской Республики с Республикой Марий Эл до плотины водохранилища по данным, полученным в ходе экспедиционных исследований 2013 г. (пробы отобраны в один день) по следующим створам: Чебоксарское водохранилище, административная граница с Республикой Марий Эл (дер. Токари); Чебоксарское водохранилище, перед плотинной ГЭС (300 м до плотины). Пробы были проанализированы в Аналитическом сертификационном испытательном центре ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (АСИЦ ВИМС). Полученные результаты представлены на рисунке 1.2.

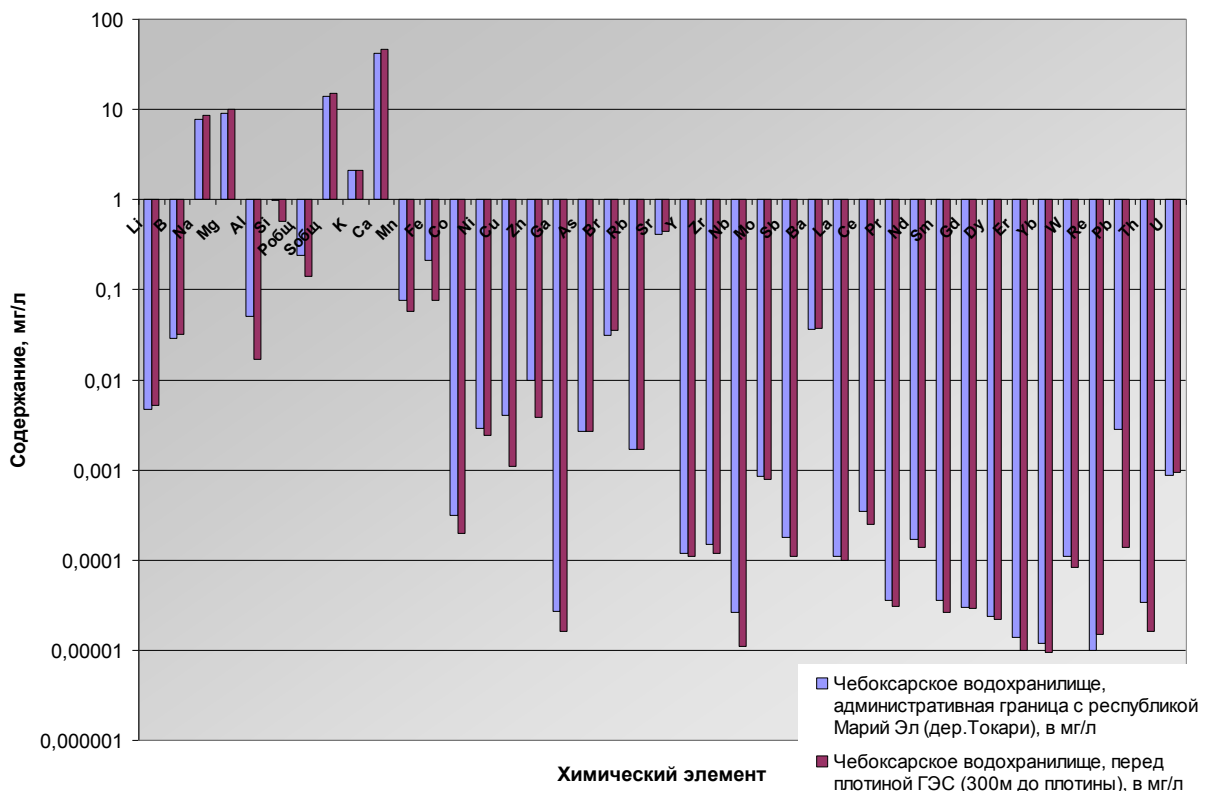


Рисунок 1.2 – Содержание неорганических веществ в воде Чебоксарского водохранилища в пределах административной границы Чувашской Республики с Республикой Марий Эл и географической границы Чебоксарского гидроузла (сентябрь 2013 г.) в логарифмическом масштабе

Из рисунка видно, что по ряду элементов прослеживается тенденция повышения концентрации анализируемых химических элементов, например, таким как, литий, барий, натрий, магний, кальций, бром, стронций, барий, рений и уран. По ряду элементов отмечается

снижение концентраций: это алюминий, кремний, фосфор общий, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, диспрозий, эрбий, иттербий, вольфрам, свинец и торий.

Однако, полученные данные о приросте концентрации ряда веществ не свидетельствуют напрямую о воздействии именно рассматриваемого участка от границы Чувашской Республики с Республикой Марий Эл на качество вод. Эти изменения могли возникнуть также за счет веществ, привносимых со всей территории водосбора Чебоксарского водохранилища.

Изменение качества воды в зонах, близких к верхнему и нижнему бьефам плотины водохранилища

Снижение объема поступления наносов и питательных веществ ниже плотины гидроузла воздействует на морфологию русла, поймы и дельты, нередко вызывая разрушение среды обитания ихтиофауны. Способствует также врезанию русла реки ниже гидроузла, что может приводить к исчезновению отмелей и затонов, обеспечивающих естественную среду обитания для местных видов рыб и околоводных животных, а также к деградации или полному исчезновению прибрежной растительности, которая обеспечивает кормовую базу и формирует среду обитания, в том числе для водных и полуводных видов [17]. В таблице 1.2 представлены некоторые показатели качества вод по створам, близким к верхнему и нижнему бьефам плотины Чебоксарской ГЭС (анализ проб выполнялся в лаборатории Института «МосводоканалНИИпроект», 2003 г.)

Таблица 1.2 – Гидрохимические показатели качества вод выше и ниже Чебоксарской ГЭС, в мг/л

Показатель	Чебоксарское водохранилище, водозабор г. Новочебоксарска (А)	Куйбышевское водохранилище, в 700 м. ниже плотины ГЭС (В)	Отношение В/А, %
Окисляемость (перманганатная)	7,5	2,0	26,67
ХПК	23,0	12,5	54,35
Жесткость	3,4	2,4	70,59
Кальций	22,99	18,15	78,95
Магний	30,02	18,01	59,99
Хлориды	15,5	14,0	90,32
Сульфаты	55,5	52,5	94,59

Продолжение таблицы 1.2

Фосфаты	0,05	0,049	98
Ион аммония	0,36	0,4	111,11
Нитриты	0,01	0,01	100
Нитраты	3,0	2,08	69,33
Цианиды	0,002	0,002	100
Фториды	0,16	0,15	93,75
Калий	0,73	0,7	95,89
Железо	0,1	0,305	305
Марганец	0,118	0,012	10,17
Цинк	0,058	0,123	212,07
Медь	0,009	0,01	111,11
Свинец	0,003	0,003	100
Кадмий	0,0003	0,0004	133,33
Молибден	0,004	0,005	125
Мышьяк	0,002	0,004	200
Никель	0,006	0,006	100
Хром (общ.)	0,012	0,012	100
Ванадий	0,0012	0,0015	125
Барий	0,0279	0,0249	89,25

Из таблицы видно, что значения по большинству гидрохимических показателей качества вод выше и ниже Чебоксарской ГЭС меняются, что может свидетельствовать о влиянии зоны плотины на их изменение.

Изменение гидрохимического состава вод с глубиной

В природных водах химические элементы и их соединения мигрируют в ионной, коллоидной, взвешенной (суспензии органических и неорганических веществ органико-минерального происхождения), газообразной формах, а также с живыми организмами [18]. Это приводит к распределению примесных веществ в водном объекте по глубине.

Согласно «Р 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод» пробы следует отбирать через интервалы по поперечному сечению на различных глубинах (их количество зависит от среднегодового расхода воды водного объекта). При этом глубины должны быть по крайней мере 30 см от поверхности и не менее чем на 30 см выше уровня дна, не затрагивая донные отложения [19].

Распределение многих примесных веществ в воде, в частности тяжелых металлов, происходит по глубине. От глубины также может зависеть распределение многих физико-химических характеристик вод (в частности, электропроводности, мутности, pH). Рассмотрим результаты, полученные для створа в зоне водозабора г. Чебоксары (рисунок 1.3, построен по данным [20]).

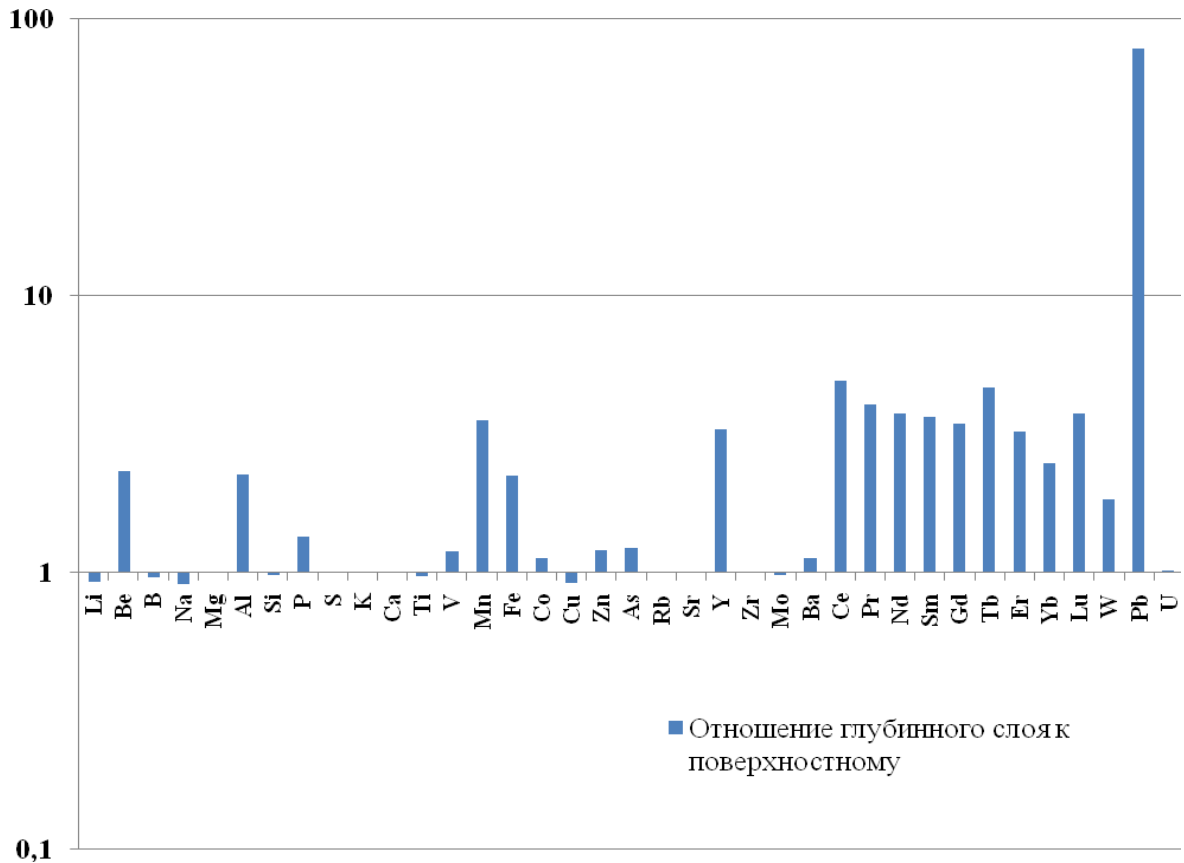


Рисунок 1.3 - Отношение содержания неорганических веществ в глубинном слое к поверхностному в Чебоксарском водохранилище, зона водозабора г. Чебоксары, дер. Заовражное (в логарифмическом масштабе)

Из рисунка видно, что по ряду элементов отмечается повышение их содержания с глубиной (максимальные значения у свинца – кратность почти в 80 раз). Есть также элементы, по которым глубинное содержание значительно ниже, чем в приповерхностном слое (например, для сурьмы). Почти для половины из проанализированных элементов концентрация остается неизменной, что может свидетельствовать о том, что они равномерно распределены по глубине.

В целом, результаты, приведенные на рисунке 1.3, показывают наличие распределения ряда примесных веществ от глубины. Этот факт подтверждает необходимость наблюдения за качеством вод на горизонтах различной глубины, особенно в зонах водозабора.

Оценка качества вод Чебоксарского водохранилища по гидробиологическим показателям

По своей природе экосистемы водохранилищ, как искусственных объектов, отличаются пониженной устойчивостью к антропогенному воздействию. Эта особенность, наряду с еще продолжающимися естественными процессами формирования зрелого биоценоза водохранилищ, создаёт предпосылки к весьма значительным многолетним изменениям их характеристик. Оценка многолетних изменений состояния планктонного и зообентосного сообществ водохранилищ помогает выявить основные тенденции, направленные на изменение состояния водного объекта в целом [21].

По количественному развитию фитопланктона, индикаторным видам водорослей, индексу сапробности, рассчитанному по численности и биомассе воды Чебоксарского водохранилища и его крупных притоков относятся к III классу качества воды – умеренно (слабо) загрязненные. По количественному развитию индикаторных видов зоопланктона вода обследованных водоёмов оценивается III классом качества как «умеренно загрязненная» [20].

Исследование пространственной и временной динамики показателей автотрофных и гетеротрофных процессов в планктоне Чебоксарского водохранилища в период вспышки трофии выявило широкий диапазон и высокие концентрации хлорофилла а [22].

С 1987 по 2000 гг, у зоопланктонного и зообентосного сообществ дважды отмечена смена экологических модификаций - в 1991-1993 гг. и в 1996 г. У фитопланктонного сообщества смена экологических модификаций была зарегистрирована лишь в 1996 г. В настоящее время в Чебоксарском водохранилище фитопланктонное и зоопланктонное сообщества находятся на стадии экологического регресса. Динамика экологических модификаций указывает на то, что в начале 90-х годов произошло снижение антропогенного воздействия на водохранилище. Это можно связывать со спадом общей производственно-хозяйственной деятельности в районе Верхней Волги. В течение последних лет (начиная с 1996 г.) происходит повышение антропогенной нагрузки на экосистему водохранилища, что можно связать с изношенностью основных хозяйственных фондов в промышленном и коммунальном секторах. В целом, можно считать, что экологическое состояние водохранилища вновь начинает ухудшаться [21].

1.4. Характеристика качества вод основных притоков

В Чебоксарское водохранилище впадают 28 рек. Основные правые притоки – Ока и Сура, левые – Керженец и Ветлуга [16]. Степень влияния притоков на гидрологический и гидрохимический режимы Чебоксарского гидроузла велика. Их краткая характеристика представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Гидрологическая характеристика основных притоков Чебоксарского водохранилища [16, 23]

Река, пост	Площадь водосбора, км ²	Длина, м	Доля площади, %			Густота речной сети	Средние за период наблюдения		
			Озер	Болот	Лесов		Модуль стока, л/с км ²	Слой стока, мм	Расход, м ³ /с
Ока, Горбатов	244 000	1 500	< 1	< 1	-	0,37	4,9	155	1 21
Кудьма, Кстово	1 750	144	< 1	< 1	32	0,43	3,3	119	0
Сундовик, Семево	853	97	< 1	0	11	0,61	4,5	141	5,6
Сура, Порецкое	(1120)	841	< 1	< 1	29	0,47	3,9	123	3,2
Пьяна ¹ , Камкино	50 100	436	< 1	< 1	11	0,69	4,8	151	212
Урга ² , Покровский Майдан	6 310 1 880	184	< 1	2	12	0,45	4,5	141	30,3 8,4
Узола, Держково		147	< 1	< 1	46	0,41	5,5	175	
Линда, Васильково	1 320	122	< 1	2	60	0,30	5,8	182	7,3
Керженец, Хахалы	1 010	290	< 1	7	73	0,41	5,3	166	5,8
Ветлуга, Ветлужский	3 630 27 500	889	< 1	< 1	70	0,60	6,9	216	19,7 193
Уста ³ , Большие Отары	6 900	253	< 1	< 1	65	0,52	5,0	157	34,5
Люнда ³ , Копылово		121	< 1	4	75	0,38	4,7	147	

Примечание: ¹ – приток р. Сура, ² – приток р. Ока, ³ – приток р. Ветлуга

В 2011 г. вода притоков Чебоксарского водохранилища оценивалась как «очень загрязненная» и «грязная». Случаи высокого загрязнения воды нитритным азотом были зарегистрированы в реках Инсар (до 18 ПДК), Нуя (до 13 ПДК), Сура (11 ПДК) и Кудьма (10 ПДК), аммонийным азотом – р. Инсар (14 ПДК). В 2011 г. загрязненность воды р. Пыра и р. Ветлуга метанолом до 2 ПДК оценивалась как характерная [14].

Загрязнение малых рек (Чебоксарка, Сугутка и Трусиха) в пределах г. Чебоксары происходит преимущественно за счет ливневых стоков с селитебных территорий города и площадок промышленных предприятий [15, 24].

Если рассматривать вклад притоков в формирование качества вод Чебоксарского водохранилища, в первую очередь, следует рассматривать устьевые зоны основных крупных притоков отмеченных выше трех регионов.

1.5. Оценка вклада в качество вод Чебоксарского водохранилища территории водосбора, атмосферного переноса

Причина ухудшения качества вод Чебоксарского водохранилища кроется не столько в большом расходе на хозяйственные нужды, сколько в огромном количестве загрязнённых стоков, которые сбрасываются в водоёмы и делают воду не пригодной для использования [25]. Кроме того, в период половодья, вместе с поверхностным стоком в водохранилище поступают загрязнения, в течение года накопившиеся на территориях водосбора [6].

Водосборная площадь Чебоксарского водохранилища составляет 604000 км² [12]. Необходимо оценивать вклад в загрязнение водохранилища природных и антропогенных источников (природные компоненты рассмотрены выше, антропогенные далее в подразделе 1.6).

Зимой и весной преобладающими ветрами на акватории Чебоксарского водохранилища являются юго-восточные, южные и западные, в связи с чем, следует учитывать возможное атмосферное поступление загрязняющих веществ от Нижегородской области, Республики Мордовии и Ульяновской области. В конце весны, всё лето и осень преобладают западные, северо-западные и частично, северные ветра, в связи с чем следует в этот период времени обратить внимание на вклад Нижегородской области и Республики Марий Эл в загрязнение атмосферного воздуха, особенно Нижегородской области как крупного промышленного региона.

По данным [26] в пункте наблюдения в г. Чебоксары на протяжении всего XX в., за исключением 1940-х гг., наблюдалось повышение температуры. В 1940-е гг. среднегодовая температура в г. Чебоксары составляла +2,4°C. Многолетняя же среднегодовая температура до 1971 г. равнялась +2,8°C, в период с 1971 по 1980 г. +3,2°C, после 1980 г. повысилась до +4,1°C. Рост средней годовой температуры произошел исключительно за счет повышения осенних и зимних температур. Повышение средней годовой температуры и особенно зимних совпадает с глобальным потеплением.

В Козьмодемьянске, расположенном на берегу Чебоксарского водохранилища в 100 км выше от Чебоксар, за последние 15 лет также произошло потепление зим. Если за 1971–1980 гг. минимальная зимняя температура воздуха зафиксирована минус 44,0°C, а среднее значение минимальных температур за эти годы составило минус 32,3°C, то за последние 23 года минимальная зимняя температура – минус 39,0°C, а среднее значение минимальных зимних температур – минус 29,0°C. Разница минимальных зимних температур и их средних значений за анализируемый период – соответственно 5,0 и 3,3°C [26].

На метеостанциях Чебоксар и Козьмодемьянска после образования Чебоксарского водохранилища, в отличие от районов, удаленных от водохранилища, наблюдалось более

равномерное выпадение осадков. В Чебоксарах и Новочебоксарске чаще наблюдаются дни с туманами. Зимой увеличение количества осадков в сочетании со значительным повышением зимних температур заметно снизило промерзание грунта (примерно на 30–40 см) [26].

Причинами таких изменений можно считать глобальное изменение климата, а также создание водохранилища. Следует также учитывать, что воздействие на изменение климата также оказывают выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, тепловое загрязнение в процессе хозяйственной деятельности, а также некоторые загрязняющие вещества, попадающие в воду, например, нитраты и нитриты, способствующие «цветению» воды, при котором образуются и выделяются в атмосферу CO_2 [26].

1.6. Оценка основных источников антропогенного воздействия на формирование качества вод

Наибольшее воздействие на экосистемы поверхностных вод, в том числе и на экосистемы водохранилища, оказывают урбанизированные территории за счет сбросов промышленных предприятий, хозяйственно-бытовых стоков и поверхностного стока с городских территорий.

Промышленное производство и сброс сточных вод

Основные объёмы сточных вод поступают в зону Чебоксарского водохранилища от городов Нижний Новгород и Дзержинск, в которых ведущими отраслями промышленности являются машиностроение, автомобилестроение, теплоэнергетика, химическая промышленность [12].

Кроме того, вверх по течению не зарегулированной плотинами реки Оки расположены многочисленные предприятия машиностроительного, нефтеперерабатывающего и химического профиля, которые можно отнести к наиболее опасным по экологическому воздействию на поверхностные воды объектам. По мере замедления течения происходит осаждение твердых частиц с сорбированными на них веществами – экотоксикантами в пределах застойных зон и природных ловушек (островные системы, мелководные заливы и пр.). В связи с этим, Чебоксарское водохранилище играет роль своеобразного «отстойника» всего Окского бассейна.

На территории Нижегородской области расположено 164 предприятий, которые оказывают негативное воздействие на водные объекты и подлежат федеральному государственному экологическому контролю [27, 28]. К ним относятся ОАО «Карбохим», ОАО «Сибур-Нефтехим», ОАО Судоремонтный завод «Память Парижской Коммуны», ОАО «НИЖФАРМ», ОАО «Верхне-Волжские магистральные нефтепроводы», ОАО «Арзамасский машиностроительный завод», МП «Тепловые сети» Муниципальное образование Балахнинского района, МП Богородского района «Управление водоканализационного хозяйства», ОАО «Санаторий Автомобилист», ОАО «Завод Нижегородский Теплоход» и т.д. [27]. Основное накопление опасных отходов для окружающей среды происходит на

промплощадках предприятий гг. Нижнего Новгорода, Выксы, Бора, Павлова, Балахны и Дзержинска [29].

На территории Республики Марий Эл расположено 36 предприятий, которые оказывают негативное воздействие на водные объекты и подлежат федеральному государственному экологическому контролю [30, 31], в том числе такие как ОАО «Марийский машиностроительный завод», ОАО «Параньгинское торфопредприятие», ООО «Волжская судоходная компания», ОАО «Порт Козьмодемьянск», Филиал ОАО «Верхневолжские магистральные нефтепроводы» – Марийское районное нефтепроводное управление, Учреждение «Пансионат с лечением «Яльчик» и т.д. Однако их вклад в загрязнение Чебоксарского водохранилища, по сравнению с Нижегородской областью, невелик, т.к. наиболее крупные предприятия – загрязнители Республики Марий Эл сбрасывают свои сточные воды в Куйбышевское водохранилище.

В Чувашской Республике расположено 99 предприятий, оказывающих негативное воздействие на водные объекты и подлежащих федеральному государственному экологическому контролю [32, 33]. В их число входят, например, МУП «Коммунальщик» Урмарского района, МУП «Шумерлинское производственное управление «Водоканал», ОАО «Верхневолжские магистральные нефтепроводы» (транспортировка нефти по трубопроводам), ЗАО санаторно-курортный комплекс «Солнечный берег», ГУ здравоохранения «Республиканский детский противотуберкулезный санаторий «Ёлочка» Министерства здравоохранения и социального развития Чувашской Республики», ОАО «Чебоксарский речной порт» и др. При этом основная часть сточных вод городов Чебоксары и Новочебоксарск Чувашской Республики сбрасывается ниже Чебоксарского гидроузла.

Сельское хозяйство

Определенную роль в загрязнении Чебоксарского водохранилища играют сельскохозяйственные стоки, которые по масштабам локальных поступлений загрязнений уступают промстокам, однако должны учитываться вследствие повсеместной распространенности. Сельскохозяйственные загрязнения прежде всего ухудшают качество вод малых рек, а также в определенной степени и подземных вод, связанных на уровне верхних водоносных горизонтов с водохранилищем [7]. Важно отметить, что в некоторых регионах до сих пор используют дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), который является сильнейшим токсикантом. По данным 2009 г. загрязненная ДДТ почва (1,4 ПДК) обнаружена в Нижегородской области на площади 4 га под овощами. Осенью загрязненные ДДТ почвы обнаружены на территории Канашского района Чувашской Республики. Загрязнение было высоким и в среднем составило 6,2 ПДК при максимуме 14,5 ПДК в почвах под паром [29].

Водный транспорт

Водный транспорт оказывает значительное негативное воздействие на качество вод Чебоксарского гидроузла. Река Волга – основная магистраль Волго-Балтийской водной системы. К одним из основных проблем водного транспорта, используемого в акватории Чебоксарского водохранилища, относятся физическое и моральное старение пассажирского флота, выработавшие нормативные амортизационные сроки службы, а также необходимость капитального ремонта шлюзового хозяйства и оборудования гидротехнических сооружений и судоходства [34]. Важнейшие грузы: с Кольского полуострова (через Кандалакшу) железорудный концентрат на Череповецкий металлургический комбинат; хибинский апатит, апатитовый концентрат, карельские гранит и диабаз в разные районы страны; лес и пиломатериалы из Архангельской и Вологодской областей на юг, Санкт-Петербург и на экспорт; чёрный металл из Череповца, донецкий и кузнецкий уголь, уральский серный колчедан, соликамские калийные соли — для Северо-Запада и на экспорт; баскунчакская соль (особенно для Мурманска); зерно. В танкерах с Волги идут нефтегрузы для Северо-Западной части России, Прибалтики и на экспорт. В пассажирском движении значительно число туристских теплоходов (маршруты из Санкт-Петербурга в Москву, Астрахань, Ростов-на-Дону, Пермь и др.) [35].

1.7. Зоны повышенного экологического риска на Чебоксарском водохранилище

По данным [20] экологическая ситуация в акватории Чебоксарского водохранилища может ухудшиться под влиянием расположенных выше по течению шламонакопителя химических отходов «Белое море» и крупных химических предприятий (прежде всего в г. Дзержинск), скотомогильников на территории водосбора Чебоксарского водохранилища, а также расположенных в пределах его бассейна объектов нефтяной индустрии (в первую очередь связанных, с хранением, транспортировкой и переработкой нефти и нефтепродуктов).

Для последующего изучения выбрана угроза, формируемая нефтегенным загрязнением. В первую очередь этот выбор был обусловлен наличием широкого спектра источников нефтегенного загрязнения в непосредственной близости к Чебоксарскому водохранилищу, а также большим числом происходящих аварийных разливов нефти в России и в мире.

В принципе, основные источники нефтегенного загрязнения водных объектов – потери при добыче, транспортировке (подводные, наземные и подземные трубопроводы; железнодорожный транспорт, танкерные операции и т.д.), хранении (нефте- и продуктохранилища), несанкционированные сбросы с судов аварийные разливы, потери при потреблении и т.д. [36].

Как уже было отмечено выше, в России только в течение 2013 г. на объектах нефтегазодобывающей промышленности и магистрального трубопроводного транспорта произошло 13 аварий, сопровождавшихся разливами нефти и нефтепродуктов, а также 12983

порыва промысловых нефтепродуктов. Происходят регулярные аварии танкерного флота и судов другого назначения на внутренних водных путях. Только на р. Неве периодически фиксируются до 40 разливов нефтепродуктов в год [37]. Некоторые примеры аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водах суши в России представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Некоторые аварийные разливы нефти и нефтепродуктов на реках России

№ п/п	Река	Описание аварии	Год
1.	Колва (приток р. Уса - приток р. Печора)	Порыв нефтепровода Харьяга-Усинск. В окружающую среду попало около 100 000 тонн нефти (приблизительно 730 000 баррелей) и около 100 000 тонн пластовых вод [38]	1994
2.	Нева	После пожара затонула нефтеналивная баржа «Гага». В танках полузатонувшего судна находилось 1000 тонн мазута и 315 тонн дизельного топлива. Все нефтепродукты попали в акваторию морского порта [39]	2002
3.	Волга	Пожар на танкере «Виктория», стоявшем у причала нефтеналивного терминала «Артемий» в Октябрьске Самарской области. На реке образовалось нефтяное пятно шириной 80 м и длиной километр [39]	2003
4.	Анабар (впадает в море Лаптевых)	При выгрузке нефтепродуктов произошел взрыв в машинном отделении танкера «Ленанефть-2061». На борту аварийного танкера находилось 800 т бензина и 1400 т дизельного топлива. На воде реки образовалась пленка нефтепродуктов шириной 30—60 м и длиной 12 км. Объем утечки оценивался в 1,3 т нефтепродуктов [39]	2004
5.	Лена	Утечка нефти объемом 10 м ³ на нефтепроводе Верхнее Марково – Усть-Кут в районе устья р. Королиха в 17 км от р. Лена [40]	2006
6.	Обь	Произошло затопление теплохода «Костромич» и баржи, перевозившей нефть. В результате аварии произошел разлив нефти объемом 270 тонн в реку [41]	2011
7.	Ангара	Неизвестные лица сделали врезку в магистральный нефтепровод, в результате чего до 2 тонн нефти попало в реку [42]	2012
8.	Колва (приток р. Уса - приток р. Печора)	Попадание нефтесодержащей жидкости на водную поверхность реки. Собрано нефтяных шламов с водной поверхности и береговой линии - 462,41 м ³ и вывезено нефтяных шламов в полигоны временного хранения для последующей переработки - 264,83 м ³ [43]	2013

Актуальность проблемы экстремального нефтегенного загрязнения для Чебоксарского водохранилища определяется масштабами функционирования и развития нефтяной индустрии в пределах его бассейна (в первую очередь хранение, транспортировка, переработка). В контексте нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища особое внимание следует уделить подводным переходам магистральных нефтепроводов.

В настоящее время около 40 % протяженности магистральных трубопроводов отработали более 30 лет. Анализ отказов линейной части магистральных трубопроводов показал, что одной из причин их разрушения является коррозионное растрескивание под напряжением труб со стороны внешней, катодно-защищенной поверхности [44]. Также аварии на нефтепроводах происходят по причине внешних физических воздействий на них, при несоблюдении проектных решений при их строительстве, при использовании некачественных труб и ошибках персонала.

Протяженность магистральных нефтепроводов, проходящих по территории Нижегородской области, составляет 1115 км. На территории Нижегородской области расположено 6 нефтеперекачивающих станций. По территории Чувашской Республики проходит 11 крупных газопроводов и 2 нефтепровода «Альметьевск-Горький II и III» (оба располагаются также и на территории Нижегородской области). Нефтепроводы Альметьевск-Горький проходят через Республику Татарстан, Чувашскую Республику, Нижегородскую область и обслуживаются ОАО «Верхневолжскнефтепровод» и ОАО «Северо-западные магистральные нефтепроводы». Схема их прохождения представлена на рисунках 1.4а [45] и 1.4б [46]. При этом нефтепровод Альметьевск-Горький образует несколько подводных переходов через реки Сундовик, Сура, Аниш, Свяга, Волга, Кама и др.



а)



б)

Рисунок 1.4 – Схема прохождения магистральных нефтепроводов в Поволжье:

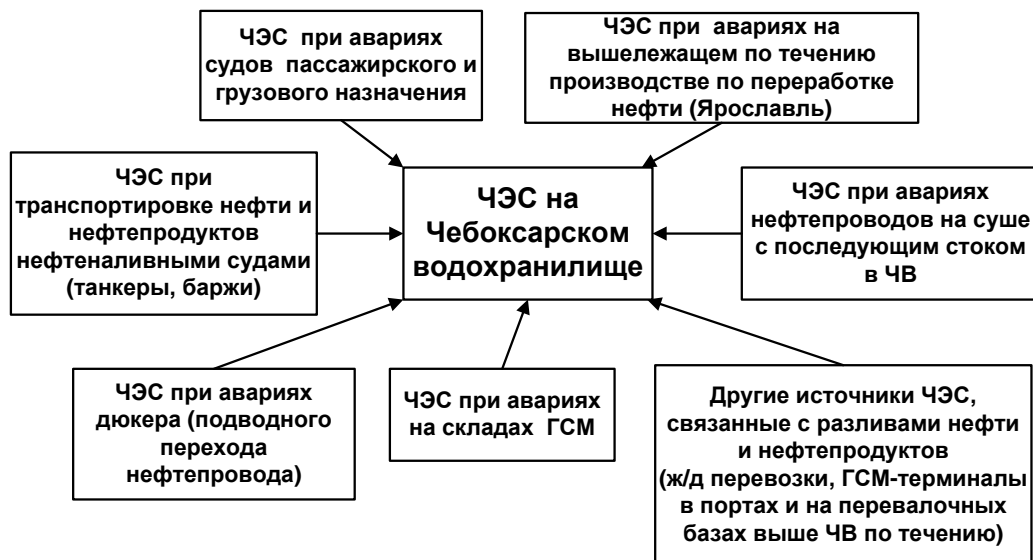
а) ОАО «Северо-западные магистральные нефтепроводы»;

б) ОАО «Верхневолжскнефтепровод»

Существенную роль играют судоходство, включая танкерные перевозки, по р. Волге, о которых подробнее было сказано выше. Еще одним потенциальным источником загрязнения Чебоксарского водохранилища нефтепродуктами является Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д. И. Менделеева. На предприятии имеются илонакопители и шламонакопители, в которых складируются отходы 4-го класса опасности – отработанный ил после биологической очистки стоков и нефтешлам от физико-химической очистки стоков [47].

Очистные сооружения этого завода расположены на правом берегу р. Печегды (приток р. Волги), и сброс очищенных стоков осуществляется непосредственно в Печегду. В случае попадания нефтешламов Ярославского НПЗ в Волгу есть большая вероятность того, что вредные вещества дойдут до Чебоксарского водохранилища. Эти очистные сооружения построены в 1954 г. (физико-химическая очистка стоков) и в 1975 г. (биологическая очистка стоков). Качество очистки стоков на существующих очистных сооружениях не соответствует современным требованиям и установленным нормативам [47]. Однако, с 2008 года предприятие проводит поэтапную реконструкцию очистных сооружений. Всего запланировано 3 этапа реконструкции, завершение которых запланировано на конец 2014 года. После реконструкции очищенные стоки должны соответствовать требованиям установленных нормативов [47].

В обобщенном виде все основные факторы формирования зон высокого экологического риска применительно к нефтегенному загрязнению Чебоксарского водохранилища представлены на рисунках 1.5 и 1.6.



Принятые сокращения: ГСМ – горюче-смазочные материалы; ЧВ – Чебоксарское водохранилище;

ЧЭС – чрезвычайная экологическая ситуация

Рисунок 1.5 - Основные факторы формирования зон высокого экологического риска применительно к нефтегенному загрязнению Чебоксарского водохранилища



Рисунок 1.6 - Факторы формирования зон высокого экологического риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища

В качестве непосредственного объекта изучения была выбрана зона подводного перехода нефтепровода Альметьевск-Горький через р. Суру, впадающую в Чебоксарское водохранилище, которое, как было отмечено выше, служит источником водоснабжения ряда крупных населенных пунктов и является водоемом рыбохозяйственного значения. На рисунке 1.6 эта область выделена красным цветом.

1.8. Состояние систем мониторинга качества вод Чебоксарского водохранилища применительно к зонам повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения

В настоящее время мониторинг качества вод Чебоксарского водохранилища осуществляется в рамках государственного мониторинга водных объектов на уровне отдельных субъектов Российской Федерации, а именно в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

Перечень организаций, осуществляющих мониторинг качества вод Чебоксарского водохранилища, включает:

1. Центры по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ЦГМС) в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

2. Региональные управления Федеральной служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

3. Отделы государственного контроля, надзора и охраны водных биологических ресурсов территориальных управлений Федерального агентства по рыболовству в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

4. Региональные управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

5. Территориальные отделы Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору по Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

6. Региональные управления Федеральной службы по надзору в сфере транспорта по Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

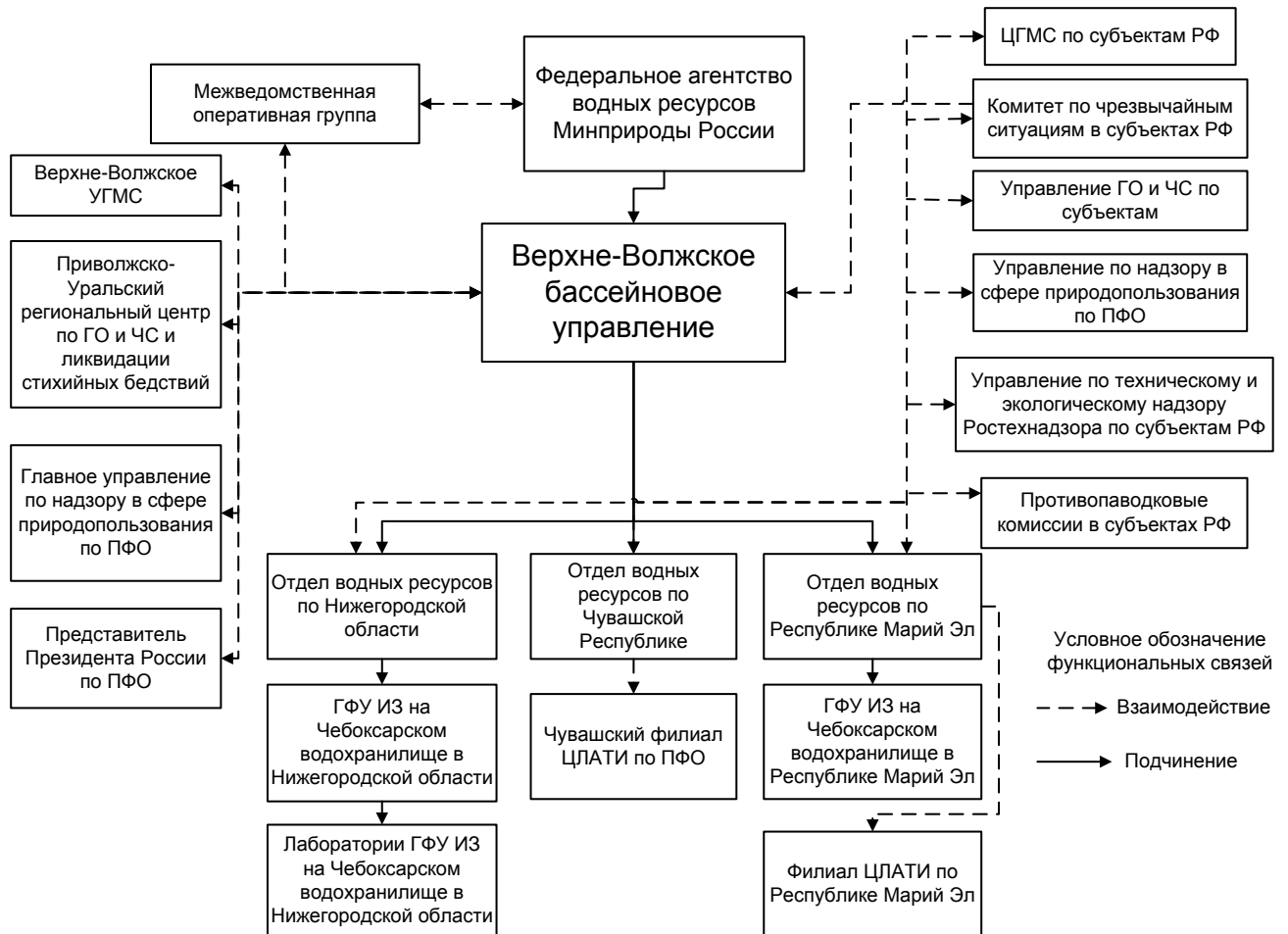
7. Региональные отделы водных ресурсов Верхнее-Волжского бассейнового водного управления в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

8. Государственное федеральное учреждение по обеспечению инженерных защит Чебоксарского водохранилища по Нижегородской области, в Республике Марий Эл.

9. Отделы геологии и лицензирования Департамента по недропользованию по Приволжскому федеральному округу в Нижегородской области, Республике Марий Эл и Чувашской Республике.

10. Собственники водных объектов и водопользователи.

Согласно приказа от 6 февраля 2008 г. № 30 «Об утверждении форм и порядка представления сведений, полученных в результате наблюдений за водными объектами, заинтересованными федеральными органами исполнительной власти, собственниками водных объектов и водопользователями» [48] сведения от названных выше организаций, необходимые для ведения мониторинга, представляются в Федеральное агентство водных ресурсов. Соответствующие информационные потоки представлены на рисунке 1.7.



Принятые сокращения: ГФУ ИЗ - Государственное федеральное учреждение по обеспечению инженерных защит;
 ГО – гражданская оборона; ПФО – Приволжский федеральный округ; ЧС – чрезвычайная ситуация; ЦЛАТИ -
 Центр лабораторного анализа и технических измерений

Рисунок 1.7 – Схема структуры и функционального взаимодействия Верхнее-Волжского бассейнового управления применительно к Чебоксарскому водохранилищу [49]

В Нижегородской области наблюдения осуществляются по 29 пунктам наблюдения на Горьковском и Чебоксарском водохранилищах, на реках Алатырь, Большая Какша, Вахтан, Ветлуга, Ворсма, Керженец, Кудьма, Линда, Ока, Пьяна, Пыра, Санихта, Сейма, Сундовик, Теша и Узол [50].

На территории Республики Марий Эл государственный мониторинг поверхностных водных объектов осуществляется в 15 пунктах наблюдений, 29 створах. Наблюдения проводятся на 11 реках республики (М.Ошла, М.Кокшага, Буй, Немда, Илеть, Сердьяжка, Параньгинка, Ноля, Ронга, Печуморка, Килемарка) в створах, расположенных выше и ниже сброса сточных вод с очистных сооружений канализации. По сравнению с 2010 годом наблюдения не проводились на створах, расположенных в истоках рек, на межсубъектных и устьевых участках рек [51, 52].

На территории Чувашской Республики наблюдения за качеством поверхностных вод осуществляются на 5 водных объектах (Чебоксарское и Куйбышевское водохранилища, реках Алатырь, Малый Цивиль, Сура, Цивиль), 7 пунктах наблюдения, 8 створах [53].

В пунктах наблюдений контролируются минеральный состав, общие санитарные показатели, биогенные показатели, характерные загрязняющие вещества и микроэлементы. Такой подход, в принципе, характерен для всех трех субъектов Федерации, осуществляющих мониторинг качества вод на Чебоксарском водохранилище.

При этом наблюдения за качеством вод представляют собой периодические наблюдения согласно утвержденных программ наблюдений по определенным створам, которые не всегда покрывают зоны повышенного экологического риска.

В качестве показателя, наблюдаемого применительно к нефтегенному загрязнению, относится показатель «нефтепродукты». Однако, такого наблюдения в зонах повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения вод недостаточно. Необходимо осуществление оперативного контроля в непосредственной близости к этим зонам и зонам водозаборов, а также мониторинг более широкого спектра загрязняющих веществ в случае возникновения аварийного разлива нефти.

Выводы

В связи с изложенным в этой главе, в рамках данной работы, целесообразно выбрать следующие основные направления исследований:

- 1) определение зон повышенного риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища;
- 2) определение показателей, рекомендуемых для мониторинга как при осуществлении постоянных наблюдений в безаварийном режиме, так и в случае возникновения аварийного разлива нефти;
- 3) разработка некоторых научно-методических аспектов развития измерительных средств систем мониторинга, включая, требования к системам детектирования нефтегенного загрязнения, оценку возможности лидарных детекторов, справочно-информационную систему поиска оптимальных измерительных средств и технологические основы автоматизированных станций мониторинга для зон повышенного экологического риска;
- 4) разработка алгоритма информационно-аналитической системы мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска нефтегенного происхождения.

Глава 2. Определение индивидуальных или групповых приоритетных углеводородных компонентов нефти, обоснование необходимости их включения в систему мониторинга нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища

2.1. Нефть в воде как смесь углеводородов и сопровождающих веществ

С химической точки зрения нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, основную часть которых составляют углеводороды различных химических классов. По современным данным в нефти может присутствовать более 2000 индивидуальных углеводородов [54]. В ее состав также входят гетероатомные соединения, некоторые металлы, среди которых доминирующими чаще всего являются ванадий, никель, кобальт, естественные радионуклиды (уран, торий и члены их радиоактивных семейств, в том числе радий), а также другие химические элементы [54]. Так как пластовые воды многих месторождений представляют собой, в основном, насыщенные растворы хлористого кальция, путем ряда химических реакций небольшая доля углеводородов может быть хлорирована, что приводит к появлению в нефти хлорорганических соединений. В основном, хлорируются гетероатомные углеводороды (химические соединения на основе углеводородов любой группы, содержащие один или несколько различных атомов химических элементов, в основном сернистые, кислородсодержащие, азотсодержащие и высокомолекулярные асфальто-смолистые [55]).

В связи с этим важной задачей при оценке опасного действия нефти и её компонентов при попадании в окружающую среду является составление экологического «паспорта» отдельных типов нефтей. Экопаспорт должен включать качественные и количественные характеристики нефти по содержащимся в ней нефтегенным компонентам, а также перечень приоритетных загрязняющих веществ и привносимые ими токсические действия. Также он позволяет идентифицировать источник аварийного разлива нефти в случае если он не известен по различным признакам, в том числе по соотношению отдельных показателей.

Углеводороды нефти имеют разную плотность, различную способность к растворению и эмульгированию в воде, различную способность к летучести и, как химически различные структуры, различную биологическую активность.

Для того, чтобы понять поведение разлитой нефти в воде, оценить биологическую активность отдельных углеводородов, важно знать состав нефти хотя бы по доминирующим группам и отдельным их компонентам.

Соответствующая методика представлена ниже и использована для оценки состава нефти, транспортируемой по нефтепроводу Альметьевск – Горький, который пересекает ряд рек

бассейна Чебоксарского водохранилища (Сундовик, Сура, Аниш, Свяга, Волга, Кама и др), включая предустьевую зону р. Сура.

2.2. Определение группового и индивидуального состава углеводородов в анализируемой нефти

Групповой состав и ряд индивидуальных соединений разных классов в нефти определялись в Лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа Focus с масс-спектрометрическим детектором ThermoFinnigan DSQ.

Для определения группового состава нефти оценивали вклад каждой группы соединений в полный ионный ток, находя суммарные интенсивности пиков характеристических ионов групп соединений и учитывая взаимные наложения масс-спектров [56, 57, 58].

Набор индивидуальных соединений разных классов в нефти определялся только по углеводородам, для которых в данной лаборатории имелись соответствующие методы обнаружения.

Результаты по определению группового и индивидуального состава некоторых углеводородных компонентов исходной нефти представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Групповой состав ароматических соединений (внутренняя нормализация)*

Эмпирич. формула	Группы соединений	Концентрация, (% масс.)
C_nH_{2n+2}	<i>Алканы</i> <i>в том числе n-алканы</i>	30,4 7,0
C_nH_{2n}	Моноциклоалканы	22,1
C_nH_{2n-2}	Бициклоалканы	19,2
C_nH_{2n-4}	Трициклоалканы	4,6
C_nH_{2n-6}	Тетрациклоалканы	0,91
C_nH_{2n-8}	Пентациклоалканы	0,48
	<i>Сумма насыщенных углеводородов</i>	<i>77,76</i>
C_nH_{2n-6}	Алкилбензолы	7,61
C_nH_{2n-8}	Нафтенбензолы (инданы/тетралины)	3,15
C_nH_{2n-10}	Динафтенбензолы	1,02
C_nH_{2n-12}	Тринафтенбензолы	0,34
	<i>Сумма моноароматических углеводородов</i>	<i>12,11</i>
C_nH_{2n-12}	Алкилнафталины	3,60

Продолжение таблицы 2.1

C_nH_{2n-14}	Нафтенонафталины	2,37
C_nH_{2n-16}	Динафтенонафталины	0,92
C_nH_{2n-18}	Сумма диароматических углеводородов	6,89
C_nH_{2n-18}	Алкилфенантрены	0,73
C_nH_{2n-20}	Нафтенофенантрены	0,34
C_nH_{2n-22}	Динафтенофенантрены/ Пирены	0,31
C_nH_{2n-24}	Тринафтенофенантрены/Хризены	0,05
	Сумма полиароматических углеводородов	1,44
$C_nH_{2n-10}S$	Бензотиофены	1,09
$C_nH_{2n-16}S$	Дибензотиофены	0,65
$C_nH_{2n-22}S$	Нафтобензотиофены	0,06
$C_nH_{2n-28}S$	Диафтиотиофены	0,01
	Сумма ароматических серосодержащих соединений	1,81
	Сумма ароматических соединений	22,24

Примечание: * - Группы соединений соответствуют эмпирическим формулам, названия групп обозначают отдельных представителей этих групп (в частности, водородная ненасыщенность соответствует сумме насыщенных циклов и двойных связей); результаты относятся только к пробе, подвергнутой анализу.

Таблица 2.2 – Некоторые идентифицированные индивидуальные соединения анализируемой нефти

№ п/п	Соединение	Конц-ия, рт	№ п/п	Соединение	Конц-ия, рт
н-алканы:			25.	C32	0,09
1.	C8	2,66	26.	C33	0,05
2.	C9	3,30	27.	C34	0,03
3.	C10	5,11	Другие углеводороды		
4.	C11	4,21	28.	Пристан	1,54
5.	C12	4,43	29.	Фитан	1,84
6.	C13	4,38	30.	1,2- Диметилциклогексан	0,86
7.	C14	4,72	31.	1-этил-3- метилциклогексан	0,36

Продолжение таблицы 2.2

8.	C15	4,40	32.	1-этил-2-пропилциклогексан	1,60
9.	C16	4,40	33.	n-Бутилциклогексан	1,96
10.	C17	3,84	34.	2-бутил-1,1,3-триметилциклогексан	1,25
11.	C18	3,25	35.	Декалин	0,71
12.	C19	2,92	36.	2-метилдекалин	0,37
13.	C20	2,81	37.	1,2,4-Триметилбензол	0,53
14.	C21	2,99	38.	1,3-Диэтилбензол	1,14
15.	C22	3,54	39.	1,2,3,4-тетраметилбензол	0,25
16.	C23	3,58	40.	1-этил-2,4,5-триметилбензол	0,74
17.	C24	3,01	41.	Нафталин	0,32
18.	C25	1,93	42.	2-метилнафталин	1,70
19.	C26	1,59	43.	1-метилнафталин	1,60
20.	C27	0,96	44.	1-Пропилнафталин	0,22
21.	C28	0,60	45.	2,3,5-Триметилнафталин	0,31
22.	C29	0,39	46.	Фенантрен	0,42
23.	C30	0,24	47.	2-метилфенантрен	0,41
24.	C31	0,15			

В итоге было обнаружено 7 групп ароматических соединений, а также 47 индивидуальных углеводов. Знание этого состава нефти в воде при последующем анализе токсичности этих веществ на основе различных информационных технологий справочного и расчетного характера позволяет дать более объективную оценку опасности разлива нефти и нефтепродуктов.

Важно также знать содержание в нефти некоторых тяжелых фракций, в первую очередь, асфальтенов, т.к. с ними связана основная часть тяжелых металлов, присутствующих в нефти. В анализируемой нефти, транспортируемой по нефтепроводу Альметьевск – Горький II и Альметьевск – Горький III, содержится арланская, чекмагушеская, ромашкинская нефть из соответствующих месторождений. Содержание асфальтенов и смол в этих нефтях

характеризуется следующими данными (весовое содержание, %): чекмагушевская, девонская - асфальтены 7,04, смолы 18,06; арланская каширского горизонта соответственно 4,70 и 9,30; арланская угленосной свиты - 23,10 и 20,30; ромашкинская девонская, продуктивный пласт ДІ - 3,50 и 6,29; ромашкинская угленосная, продуктивный пласт ДІІ - 5,20 и 1,62; ромашкинская угленосная, продуктивный пласт ДІІІ - 14,00 и 6,00 [59].

2.3. Поведение разлитой нефти и нефтепродуктов в водных объектах

После попадания в воду нефть перестает существовать как смесь компонентов: с ней происходят разнообразные химические, физико-химические, а также метаболические превращения, осуществляемые (в последнем случае) гидробиотой [60].

В числе таких превращений:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| - фракционирование нефти в воде по плотности и гидрофобности; | - образование комплексов с металлами; |
| - образование поверхностных пятен (сликов); | - каталитическая деструкция; |
| - испарение; | - фотохимические превращения; |
| - осаждение; | - полимеризация; |
| - растворение; | - окисление; |
| - эмульсификация («нефть в воде», «вода в нефти»); | - микробиологическая трансформация; |
| - адсорбция взвешенными частицами и донными отложениями; | - макробиологическая трансформация. |

Частично эти процессы представлены на рисунке 2.1.

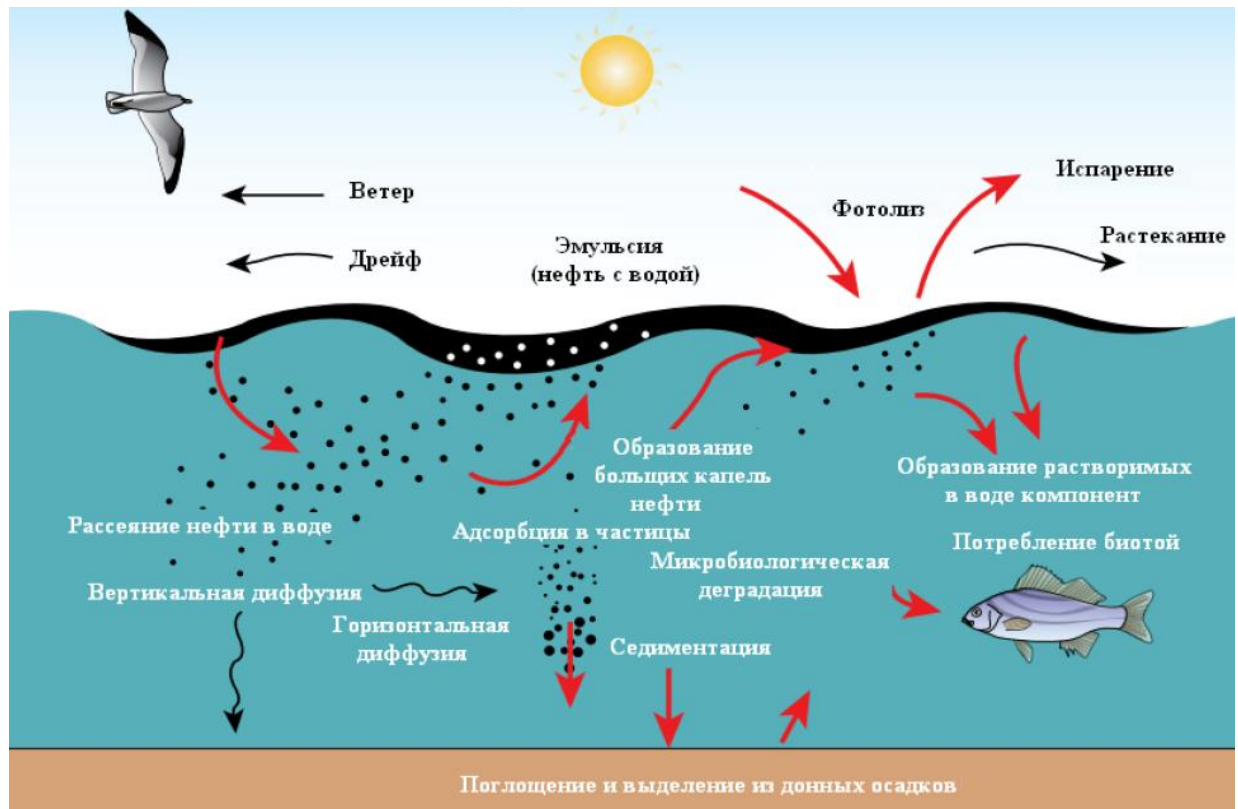


Рисунок 2.1 - Процессы, происходящие с нефтью в воде после разлива [61, 62]

В результате вышеперечисленных процессов разлитая в воде нефть представлена различными сочетаниями индивидуальных углеводородов (УВ): как исходными (первичными), так и продуктами их превращений (вторичными) на разных горизонтах по глубине водного объекта, а также в донных отложениях (ДО). Экспериментально установлено, что в пробах воды или ДО через некоторое время после разлива нефти обычно обнаруживается не более 20-30 исходных УВ (иногда не более 5) [38].

При распространении УВ разлитой нефти по водному объекту (например, по течению реки) состав этих сочетаний изменяется качественно и количественно [38]. При этом концентрация в воде определенных групп УВ меняется по-разному. Так, в пробах воды, взятых на р. Печоре (расстояние между местами отбора проб составляет около 120 км) для одного и того же пятна нефти, перемещение которого отслеживалось по специальной методике, концентрации УВ состава С7-С8 претерпели незначительные изменения, в то время, как концентрации некоторых УВ снизилась в 140 раз (таблица 2.3) [38].

Таблица 2.3 – Соотношение между компонентами нефти в пробах воды при разливе [38]

Определяемый компонент	Отношение проба 1/проба 2*
Углеводороды C (6)	0,21
Углеводороды C (7-8)	1,11
Углеводороды C (9-10)	>8
Углеводороды C (11-12)	>6
Углеводороды C (13-14)	>140
Углеводороды C (15-16)	5,31
Углеводороды C (17-20)	4,67
Сумма Углеводородов	4,49
Бензол	2,50
Толуол	2,00
Ксилолы	8,18
Этилбензол	>11

Примечание: проба 1 – начальная точка отбора, проба 2 – точка отбора ниже по течению на 120 км.)

Так как отбор проб производился с одного и того же горизонта (~ 30 см от поверхности), эти изменения следует отнести к процессам, происходящим в одном горизонтальном слое воды. Очевидно, что изменения в связи с разной плотностью углеводородов нефти и их разной способностью к растворимости и эмульгированию в воде происходят по всей толще воды: по вертикальному профилю водного объекта. Соответствующие количественные данные в литературе отсутствуют.

В связи с этим был проведен модельный эксперимент по определению распределения индивидуальных углеводородов по толще воды. Для этого была использована делительная воронка объемом 1 л с градуированной шкалой, наполненная водопроводной водой. Далее в воду на дно воронки при помощи пипетки было добавлено 2 мл анализируемой нефти. Следующие 3-е суток проба отстаивалась, после чего была разделена на 4 пробы: нижний (0,33 мл), средний (0,33 мл), верхний (0,175 мл) и поверхностный (0,175 мл – в основном нефтяная пленка, которая при анализе в лаборатории удалялась и не учитывалась). Не анализировалось также содержание тяжелых фракций (смолы, асфальтены и др.), о которых известно, что при разливе они преимущественно локализируются в донных отложениях. Полученные пробы анализировались в Лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. Результаты представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. – Групповой состав нефти, экстрагированной из различных слоев воды

Эмпирич. формула	Группы соединений	Концентрация, (% масс. отн.)			
		нижний слой	средний слой	верхний слой	поверх- ностный без пленки нефти
C_nH_{2n+2}	Алканы <i>в том числе n-алканы</i>	25,8	28,3	64,4	22,1
		14,1	4,0	34,9	3,8
C_nH_{2n}	Моноциклоалканы	26,9	30,5	17,1	23,9
C_nH_{2n-2}	Бициклоалканы	28,3	22,9	8,4	24,5
C_nH_{2n-4}	Трициклоалканы	13,4	11,9	4,2	12,5
C_nH_{2n-6}	Тетрациклоалканы	1,2	0,1	1,4	2,9
C_nH_{2n-8}	Пентациклоалканы				
	Сумма насыщенных углеводородов	95,6	93,6	95,4	86,0
C_nH_{2n-6}	Алкилбензолы	1,7	2,5	1,57	4,0
C_nH_{2n-8}	Нафтенбензолы (инданы/тетралины)	0,3	0,6	0,49	2,7
C_nH_{2n-10}	Динафтенбензолы	0,2	0,31	0,18	1,8
C_nH_{2n-12}	Тринафтенбензолы				
	Сумма моноароматических углеводородов	2,2	3,4	2,2	8,5
C_nH_{2n-12}	Алкилнафталины	1,1	1,0	0,8	1,6
C_nH_{2n-14}	Нафтенонафталины	0,40	0,59	0,31	1,4
C_nH_{2n-16}	Динафтенонафталины	0,03	0,27	0,21	1,1
C_nH_{2n-18}	Сумма диароматических углеводородов	1,56	1,9	1,3	4,1
C_nH_{2n-18}	Алкилфенантрены	0,30	0,45	0,60	0,37
C_nH_{2n-20}	Нафтенфенантрены	0,16	0,10	0,10	0,17
C_nH_{2n-22}	Динафтенфенантрены/ Пирены				
C_nH_{2n-24}	Тринафтенфенантрены/Хризены				
	Сумма полиароматических углеводородов	0,45	0,56	0,71	0,54
$C_nH_{2n-10}S$	Бензотиофены	0,11	0,17	0,29	0,52
$C_nH_{2n-16}S$	Дибензотиофены	0,10	0,35		0,27
$C_nH_{2n-22}S$	Нафтобензотиофены	0,04	0,05		0,12
$C_nH_{2n-28}S$	Диафтоотиофены				
	Сумма ароматических серосодержащих соединений	0,25	0,57	0,29	0,9
	Сумма ароматических соединений	4,4	12,9	4,6	14,0

Примечание 1: Группы соединений соответствуют эмпирическим формулам, названия групп обозначают отдельных представителей этих групп.

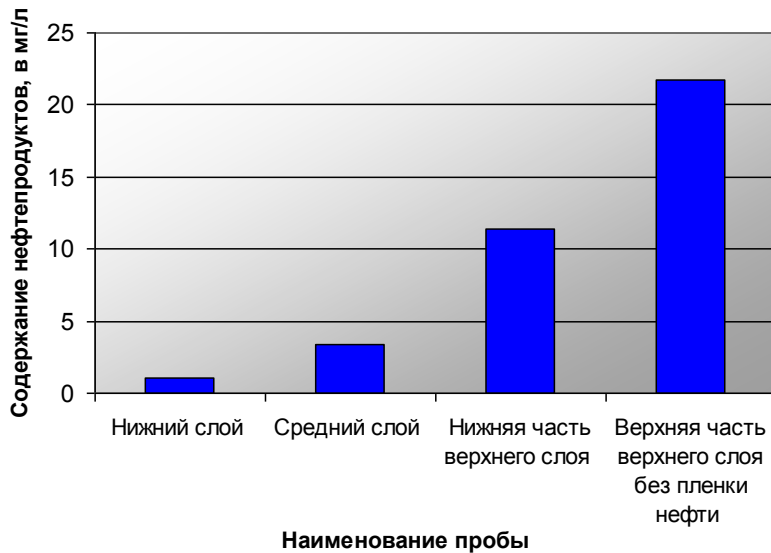
Примечание 2: Результаты относятся только к пробе, подвергнутой анализу.

Далее, в связи с тем, что при анализе группового состава нефти было также определено общее содержание нефтепродуктов во всех четырех пробах, был произведен пересчет содержания групп соединений от процентного к концентрационному (в мг/л). Результаты представлены в таблице 2.5.

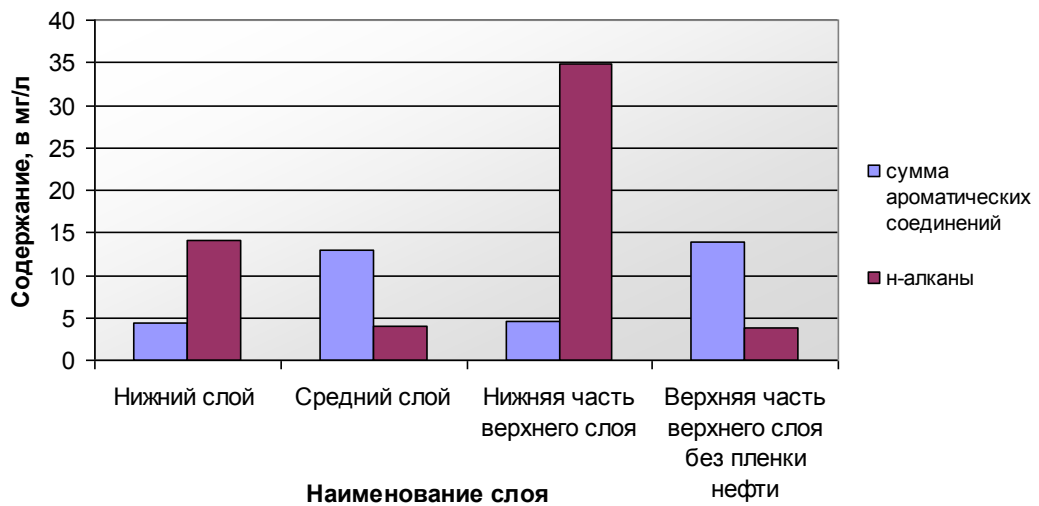
Таблица 2.5 – Групповой состав нефти, экстрагированной из различных слоев воды, в мг/л

	Нижний слой (330 мл)	Средний слой (330 мл)	Нижняя часть верхнего слоя (165 мл)	Верхняя часть верхнего слоя без пленки нефти (165 мл)
Содержание нефтепродуктов	1,05	3,37	11,4	21,71
Сумма насыщенных углеводородов	1,004	3,154	10,876	18,671
Сумма моноароматических углеводородов	0,023	0,115	0,251	1,845
Сумма диароматических углеводородов	0,016	0,064	0,148	0,890
Сумма полиароматических углеводородов	0,005	0,019	0,081	0,117
Сумма ароматических серосодержащих соединений	0,003	0,019	0,033	0,195

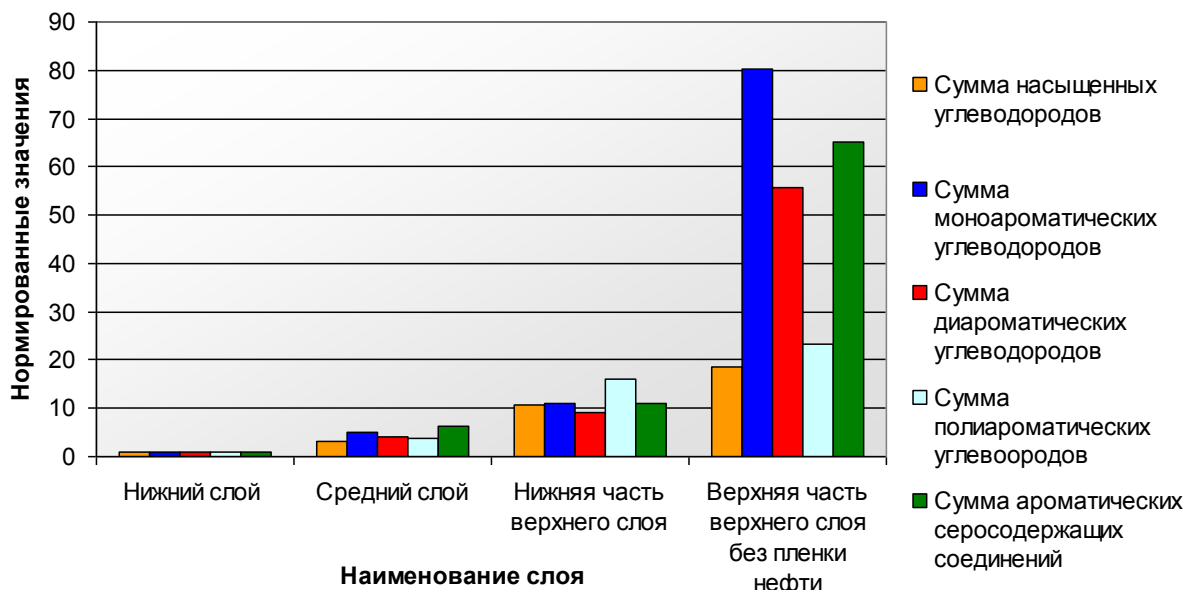
Эти результаты нормировались по значениям для нижнего слоя. Полученные данные по нормировке, а также сведения об изменении содержания нефтепродуктов, а также некоторых отдельных групп углеводородов послойно представлены на рисунке 2.2.



а)



б)



в)

Рисунок 2.2 – Содержание нефтепродуктов и отдельных групп углеводородов, экстрагированных из различных слоев воды: а) содержание нефтепродуктов в мг/л; б) доля n-алканов и суммы ароматических соединений, в мг/л; в) относительное соотношение по нормировке по нижнему слою отдельных групп углеводородов

Рисунок 2.2а свидетельствует о том, что в обследованном образце нефти преобладают легкие фракции, в связи с чем, при попадании в воду, они распространяются в основном в поверхностном слое воды. При этом своей «легкостью» они обязаны преобладанию в их составе метановых углеводородов [63], и относительно небольшому содержанию смол и серы [64]. Этот рисунок также подтверждает тот общеизвестный факт, что содержание «нефтепродуктов», определяемое обычно для сравнения с ПДК, зависит от той глубины, на которой происходил забор пробы.

При этом в нефти присутствуют разные группы углеводородов, отличающиеся по своей химической структуре и свойствам, и их содержание также меняется послойно. В качестве примера на рисунке 2.2б приведена диаграмма для n-алканов и суммы ароматических соединений по исследованным слоям.

Рисунок 2.2в показывает, что в разных слоях воды различны преобладающие группы углеводородов. Так, например, для среднего слоя соотношение рассмотренных групп практически одинаково, отмечается небольшое преобладание содержания ароматических серосодержащих углеводородов. Тогда как в верхней части верхнего слоя преобладают, в первую очередь, моноароматические углеводороды.

Такие изменения по содержанию и по качественному составу углеводородов, имеющих разную биологическую активность, приводят к тому, что меняется также и токсическое действие углеводородов на водные объекты по отдельным слоям.

При этом, так как экспериментально было установлено, что для каждой из фракций нефти характерны свои ароматические углеводороды (причем с увеличением молекулярной массы фракции содержание аренов в них повышается; ароматические углеводороды становятся все более конденсированными) [65], при построении диаграммы 2.2в данные по сумме ароматических соединений, приведенных отдельно, не учитывались.

Следует отметить, что представленный на рисунке 2.2в групповой состав нефти не характеризует собой 100 % углеводородный состав всей нефти в связи с тем, что анализ производился применительно к определенным химическим группам углеводородов. С учетом этого замечания данные таблиц 2.4, 2.5 и рисунка 2.2 свидетельствуют о важной особенности анализируемой нефти – неравномерном распределении углеводородов нефти и соответственно и биологической активности по слоям водной массы в модельном эксперименте, что, в принципе, характерно для всех нефтей.

Следующим этапом исследования был анализ содержания некоторых углеводородных компонентов нефти нефтепровода Альметьевск-Горький. По данным ГЦВМ Минприроды России [20], полученным по результатам анализа проб воды и донных отложений выше и ниже названного нефтепровода методом газовой хроматографии в лаборатории ЗАО «Яртест»

(функционирующей на базе Ярославского нефтеперерабатывающего предприятия), в зоне прохождения магистральных нефтепроводов через р. Сура обнаруживается высокое содержание метана (рисунок 2.3).

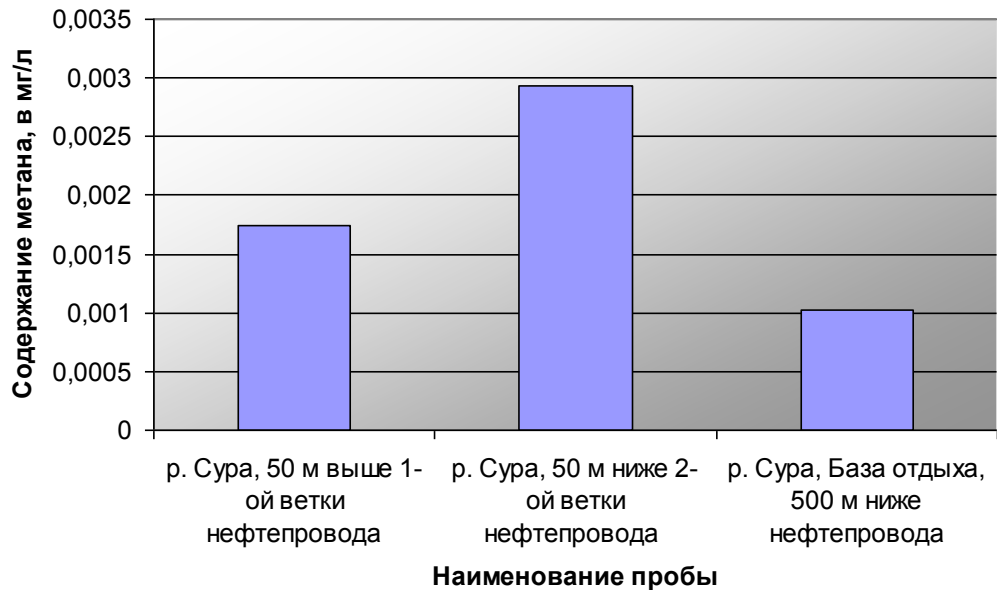


Рисунок 2.3 – Содержание метана в воде в зоне прохождения магистральных нефтепроводов через р. Сура

Этот факт может объясняться либо диффузией метана через микродефекты трубопровода, либо высоким содержанием нефтегенных углеводородов в донных отложениях и процессом их бактериальной деструкции.

Было выявлено также низкое содержание алифатических (ациклических) соединений с малым количеством углеродов и доминированием углеводородов $C_6 - C_9$ и $C_{10} - C_{16}$ (рисунок 2.4) [20].

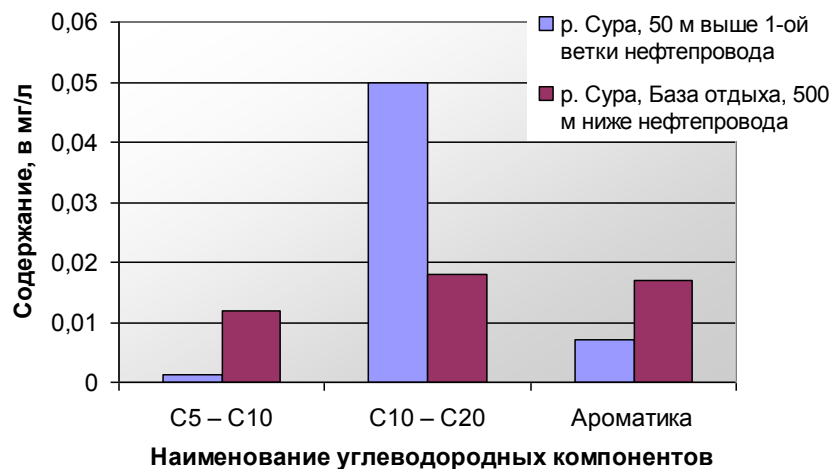


Рисунок 2.4 – Содержание доминирующих углеводородов в воде в зоне прохождения магистральных нефтепроводов через р. Сура

В целом, из данных подраздела 2.3 следует, что на разных горизонтах водной массы по всей глубине водного объекта существуют меняющиеся во времени комбинации углеводородов нефти, отличающиеся перечнем индивидуальных углеводородов и различными их концентрациями.

Априорно считая, что индивидуальные углеводороды нефти отличаются по своей биологической активности, справедливо утверждать, что токсичность воды, связанная с разливом нефти или нефтепродуктов, является динамически изменяющейся характеристикой качества воды, различающейся по совокупности видов токсического действия и по уровню токсического воздействия. Из этого заключения, в свою очередь, следует необходимость определения индивидуального компонентного состава разлитой нефти в целом, а в некоторых случаях послойно. Такая процедура для зон повышенного экологического риска на водном объекте, в принципе, может быть проведена априорно, до возможной реализации такого риска.

2.4. Прогноз биологической активности некоторых индивидуальных углеводородов нефти из нефтепровода Альметьевск-Горький

Загрязнение вод нефтью или нефтепродуктами делает их токсичными. Поведение нефти в воде свидетельствует о том, что токсичность вод на различных участках водного объекта по горизонтали и вертикали различная и определяется конкретными УВ на каждом таком участке. Тем не менее, во многих странах, включая Россию, безопасный уровень официально определяется нормативной величиной предельно допустимой концентрации (ПДК) для фиксированной совокупности УВ в нефти.

В России величина ПДК представлена так называемой «ПДК для нефтепродуктов». *Нефтепродукты* (НП) - неполярные и малополярные углеводороды (алифатические, ароматические и алициклические), составляющие главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки [66, 67]. При этом не учитывается специфическая для всех индивидуальных УВ токсичность и тот факт, что состав исходной нефти варьируется по составу УВ, а также то, что нефть как смесь УВ и входящие в ее состав УВ подвержены превращениям в водной среде [68].

ПДК для отдельных УВ нормируется, но количество таких нормированных соединений невелико (в России не более 50), если учесть, что нефть содержит более 2000 УВ, а их трансформация в воде увеличивает это количество [68].

При этом ПДК для индивидуальных соединений часто являются более жесткими (меньшими по численному значению ПДК), чем ПДК для нефтепродуктов. Так, например, для водоемов рыбохозяйственного назначения ПДК для нефтепродуктов составляет 0,05 мг/л, а для индивидуальных углеводородов нафталина и этилбензола 0,004 и 0,001 мг/л соответственно [69].

Из числа 47 обнаруженных в анализируемой нефти углеводородов (см. выше таблицу 2.2) есть ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения лишь для двух соединений: 1,2,4-триметилбензол (0,5 мг/л), нафталин (0,004 мг/л).

Кроме того, следует принимать во внимание токсичность углеводородов нефти, связанных с донными отложениями. Для этих углеводородов ПДК вообще отсутствует, хотя она может проявляться на бентосных организмах, включая рыб бентосного питания.

Определение ПДК для всех углеводородов нефти и даже только для ее доминантных компонентов – задача трудоемкая и затратная, а с учетом их производных – практически неразрешимая. В связи с этим оказалось целесообразным рассмотреть возможность информационного поиска сведений об индивидуальных углеводородах по международным и национальным базам данных о токсичности веществ, а также использовать методы расчетного прогнозирования на основе знания структуры углеводородов.

Информационные технологии оценки биологической опасности органических соединений

Существует большое число различных документов, представляющих собой материалы и электронные базы данных, где представлены сведения о видах биологической активности, включая токсичность, различных веществ, величинах предельно допустимых концентраций или, по крайней мере, представлены списки особо опасных токсических веществ.

Все используемые в работе информационные материалы были рассмотрены с точки зрения их легитимности и разделены на четыре группы:

- а) официально принятые соответствующими уполномоченными органами Российской Федерации;
- б) принятые международными организациями, членом которых является Российская Федерация;
- в) включенные в международные соглашения, договора, конвенции, участником которых является Российская Федерация;
- г) принятые зарубежными или международными организациями без участия России.

Очевидно, что значимость этих документов с правовой стороны будет различной, что необходимо учитывать при оценке результатов. Перечень информационных материалов, использованных в работе, и оценка их легитимности представлены в Приложении 1. По результатам этой оценки следует, что в настоящее время из 27 подобных информационных источников 18 могут считаться официальными документами, принятыми в России. В то же время сведения, полученные из информационных материалов, не принятых в России прямыми актами или участием в конвенциональных соглашениях, являются сугубо консультативными и могут носить прогнозный характер.

Расчетные технологии прогноза биологической активности органических соединений

Расчет биологической активности обнаруженных веществ по известным биоинформационным технологиям реализован по типу «структура-активность» в компьютерной программе Prediction of Activity Spectra for Substances (PASS) [70, 71, 72]. Современная версия компьютерной программы PASS 11.1 прогнозирует более 4000 видов биологической активности со средней точностью свыше 95% (скользящий контроль с исключением по одному). Обучающая выборка программы PASS 11.1 содержит информацию о более чем 250000 соединениях.

Следует отметить, что PASS не единственная из существующих в настоящее время программ, основанных на использовании статистического анализа обучающей выборки (ее online версия – <http://pharmaexpert.ru/passonline>). Известны и другие веб-сервисы для прогнозирования БА через Интернет: ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>), SuperPred (<http://bioinformatics.charite.de/superpred/>), CPI-DRAR (<http://cpi.bio-x.cn/drar/>) и др. Сравнение точности прогноза названных программ с PASS проведено на основе выборки, содержащей 153 препарата из списка TOP 200 Drugs (www.rxlist.com). Наиболее высокая точность прогноза оказалась у программы PASS [73], хотя применение совокупности названных программ в некоторых случаях следует признать целесообразным.

Работы по исследованию эффективности применения программы PASS путем анализа степени совпадения БА и токсичности, определенной экспериментально (по литературным данным) и расчетным путем проведены в работе [74]. В этой работе была выявлена высокая степень совпадения экспериментальных и расчетных видов активности.

Программа PASS позволяет также выявить фармакологическую активность тех соединений, которые не применяются в медицине. Проявление такой активности, которую можно назвать квазифармакологической [75], у соединений, обнаруженных в водной среде, может негативно сказаться на гидробиоте и человеку. Через квазифармакологическую активность можно определять мишень действия соединения (системы, органы, ткани, клетки, биохимические и молекулярно-биологические процессы).

Дополнительное тестирование надежности расчетного прогноза биологической активности применительно к нефтегенным УВ было осуществлено ранее путем расчетов токсической активности ряда УВ при вероятности их проявления (P_a) больше 0,5 и сравнением этих данных с результатами информационного поиска экспериментальных данных по специализированным базам данных [76].

Знание структур обнаруженных индивидуальных углеводов было использовано далее при оценках их биологической активности путем информационного поиска в международных, национальных и исследовательских базах данных о токсичности веществ (см. Приложение 2).

Для каждого из них был проведен расчет по программе PASS, и было выделено 10 индивидуальных соединений с наиболее опасными видами токсичности: n-бутилцикло-гексан, декалин, декан, 1,2-диметилцикло-гексан, нафталин, 1,2,3,4-тетраметил-бензол, 1,2,4-триметил-бензол, фенантрен, фитан, 1-этил-3-метилцикло-гексан. Фрагмент таблицы с видами известной активности и расчетного токсического действия для некоторых из них представлены в таблице 2.6, остальные данные представлены в Приложении 3.

Таблица 2.6 – Виды известной активности и расчетного токсического действия некоторых индивидуальных соединений, обнаруженных в нефти нефтепровода Альметьевск-Горький (фрагмент)

№ п/п	Соединение	Известная активность (по базам данных)	Возможное токсическое действие (расчетный прогноз)
1.	Декан	токсическая эмбриотоксическая тератогенная раздражение кожи CYP1 субстрат CYP1A субстрат не мутагенная для сальмонеллы слабое раздражение кожи среднее раздражение глаз CYP1A1 субстрат слабое раздражение глаз сильное раздражение кожи среднее раздражение кожи CYP2 субстрат CYP2E субстрат CYP2E1 субстрат CYP2B субстрат CYP2B1 субстрат CYP2B6 субстрат	0,846 ингибитор тромбоцитопоза 0,767 рвотное 0,752 нейротоксическое 0,751 гипертермическое 0,748 гиперхолестеринемическое 0,701 депрессант 0,668 бронхоконстриктор 0,661 гипергликемическое 0,629 вызывающее судороги 0,605 среднее раздражение глаз

Продолжение таблицы 2.6

2.	1,2,4-Триметил-бензол	канцерогенная воздействие, раздражающее кожу канцерогенная для мышей канцерогенная для самок мышей канцерогенная для самцов мышей канцерогенная для крыс канцерогенная для самок крыс канцерогенная для самцов крыс слабое раздражение кожи среднее раздражение глаз слабое раздражение глаз среднее раздражение кожи	0,768 гиперхолестеринемическое 0,722 гипергликемическое 0,713 гипертермическое 0,696 ингибитор тромбоцитопоза 0,675 депрессант 0,630 рвотное 0,601 галлюциногенное 0,600 среднее раздражение глаз 0,586 бронхоконстриктор 0,551 канцерогенно для самок мышей
----	-----------------------	---	--

Можно, в принципе, расширить расчетные аспекты анализа опасности, используя существующие методы расчета ПДК, информационные подходы к выявлению химических трансформантов и др. В целом, задачи определения токсических свойств углеводородных и неуглеводородных компонентов нефти, независимо от способа получения этих данных, являются важным аспектом мониторинга экстремальных нефтегенных загрязнений, включая аварийные разливы нефти.

Осуществленный в рамках работы модельный эксперимент не претендует на получение фактических данных, но показывает саму возможность учета распределения углеводородов и связанной с ними биологической активности по глубине водного объекта, правда без учета гидрологических характеристик в такой модели.

2.5. Хлорорганические соединения в нефти

Известно, что в нефти в растворенном виде содержатся хлорорганические соединения (ХОС) [77]. В таблице 2.7 представлены данные о содержании хлора (в пересчете на NaCl), входящего в состав хлорорганических соединений различных нефтей.

Таблица 2.7 – Содержание хлора (в пересчете на NaCl), входящего в состав хлорорганических соединений различных нефтей [77]

Наименование нефти	Содержание, в мг/л
Ромашкинская	169,0
Арланская	136,0
Прикамская	138,0
Самотлорская	87,0
Смесь нефтей, поступающих на Московский нефтеперерабатывающий завод	75,0
Смесь нефтей, поступающих на Херсонский нефтеперерабатывающий завод	54,0
Веселовская (Калининградская область)	0,1

Как видно из приведенных данных, содержание ХОС зависит от природы нефти и может изменяться в широких пределах. Следует отметить, как уже было описано выше, в анализируемой нами нефти из нефтепровода Альметьевск – Горький присутствуют арланская и ромашкинская нефти. ХОС связаны с гетероатомными соединениями и концентрируются в асфальтенах, где их содержание примерно в 10 раз больше, чем в исходной нефти.

Все ХОС плохо растворяются в воде, в водоемах они сорбируются частицами органических веществ и осадком, а также обладают высокой химической стойкостью к воздействию различных факторов внешней среды [78]. При этом многие ХОС относят к суперэкоотоксикантам – веществам, которые отличаются уникальной биологической активностью, распространяются в окружающей среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы [79].

При попадании в воду ХОС остаются в ней на протяжении нескольких недель или даже месяцев. Одновременно вещества поглощаются водными организмами и накапливаются в них [80]. Исследования их токсического действия, проведенные на рыбах, показывают, что ХОС относят к ядам политропного действия с преимущественным поражением центральной нервной системы и паренхиматозных органов, особенно печени. Кроме того, они вызывают расстройство функций эндокринной и сердечно-сосудистой системы, почек и других органов. Они также резко угнетают активность ферментов дыхательной цепи, нарушают тканевое дыхание [78]. Также происходит сорбция хлорорганических экотоксикантов взвесями, их седиментация и захоронение в донных отложениях, что подтверждает необходимость мониторинга ХОС в первую очередь в донных отложениях [81].

В связи этим была проведена работа по определению в нефти нефтепровода «Альметьевск-Горький» хлорорганических соединений по ГОСТ Р 52247-2004 «Нефть. Методы

определения хлорорганических соединений» [82]. Анализ проведен в Научно-производственном объединении «СПЕКТРОН» (г. Санкт-Петербург) совместно с ЗАО «СЖС Восток Лимитед» (российское подразделение Группы SGS).

Массовую долю хлорорганических соединений (мкг/г) регистрировали во фракции нефти в соответствии с приложенной в названном ГОСТе методикой расчета (нафта - смесь жидких углеводов, которую получают путем нефтепереработки, из исходного сырья получают 15-18% готового продукта [83]).

Содержание в нафте органически связанного хлора составило 0,5 мкг/г, выход фракции нефти составил 18,19%. Согласно названного ГОСТ массовую долю хлорорганических соединений в исходной пробе нефти получают умножением содержания его во фракции нефти на выход фракции нефти. Таким образом, с учетом того, что ориентировочное содержание органически связанного хлора в нафте составляет 0,1 мкг/г, а выход фракции нефти 0,1819, в пересчете на нефть это значение равно 0,018 мкг/г или 0,018 ppm.¹

Таким образом, наличие ХОС в нефти подтвердилось проведенными лабораторными исследованиями. В связи с тем, что как отмечено выше, ХОС высокотоксичны, их необходимо также учитывать при мониторинге зон высокого экологического риска применительно к нефтегенному загрязнению. Однако, в настоящее время отсутствуют ПДК для ХОС как группы, но известны ПДК для отдельных их представителей. В связи с этим, определение наличия ХОС в нефти является лишь доказательством наличия в ней соответственно её отдельных представителей. Очевидно, что полученные данные по обнаружению ХОС свидетельствуют о необходимости в дальнейшем установить индивидуальный состав этой группы и по соответствующим базам данных и/или по расчету дать оценку виду их опасного действия и опасной концентрации.

Наличие ХОС в нефти также определяет необходимость их учета при мониторинге водных объектов в зонах наличия источников нефтегенного загрязнения в связи с возможным их попаданием в окружающую среду.

¹ В связи с тем, что в ГОСТ Р 52247-2004 в качестве рекомендуемого помимо рассмотренного выше, предлагается также рентгенофлуоресцентный метод определения хлорорганических соединений в нефти, такое определение было осуществлено на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС-GV и оказалось за пределами возможностей прибора (предел 2 мкг/г.).

Выводы

Таким образом, изложенные в главе данные свидетельствуют о необходимости включения в систему мониторинга качеств вод зон повышенного экологического риска экстремальных нефтегенных загрязнений наблюдений за содержанием индивидуальных или групповых приоритетных углеводородных компонентов нефти, а также оценку их биологической опасности.

В обследованном образце нефти преобладают легкие фракции, и при попадании в воду они распространяются в основном в поверхностном слое воды. При этом, на разных горизонтах водной массы по всей глубине водного объекта существуют меняющиеся во времени комбинации углеводородов нефти, отличающиеся различным перечнем индивидуальных углеводородов и различными их концентрациями.

Такие изменения по содержанию и по качественному составу углеводородов, имеющих разную токсичность, приводят к тому, что меняется также и токсическое действие углеводородов на водные объекты по отдельным слоям. В связи с этим важно наблюдать не только за качеством поверхностного слоя воды, а также и за глубинным распределением углеводородов, т.к. привнесенная токсичность нефтегенного загрязнения в водный объект и, следовательно, воздействие на гидробиоту, останется по всей толще воды, даже при блокировании нефтяного разлива боами и сборе локализованной нефти.

Анализ послойного определения индивидуальных УВ нефти позволяет выявить наиболее опасные «слои» распределения токсичности и виды токсичности в этих слоях. Существенно знание концентрации в придонных слоях и в донных отложениях: там концентрируются тяжелые фракции нефти – носители «нефтяных» тяжелых металлов.

Полученные результаты по характеристике анализируемой нефти «Альметьевск-Горький» позволяют использовать их, как было отмечено ранее, в рамках экологического паспорта отдельного типа нефти и характеризует её углеводородные компоненты. Далее будут рассмотрены неуглеводородные компоненты анализируемой нефти и особенности их распространения в воде.

Глава 3. Определение неуглеводородных компонентов нефти, обоснование необходимости их включения в систему мониторинга повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища

3.1. Доминантные металлы в нефти

В анализируемой нефти было определено содержание некоторых доминантных тяжелых металлов. Анализ проводился в Научно-производственном объединении «СПЕКТРОН» (г. Санкт-Петербург) методом рентгенофлуоресценции (СПЕКТРОСКАН МАКС-GV компании НПО «СПЕКТРОН»). В анализируемом образце содержание никеля составляет 23 мкг/г, ванадия – 69 мкг/г, железа – 5 мкг/г.

Для определения более широкого состава тяжелых металлов определенный объем нефти с известным весом сжигался (в лаборатории НПО «Тайфун»), полученная зола проанализирована в АСИЦ ВИМС атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Optima-4300 DV компании «Perkin-Elmer», США) и масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (Elaп-6100 компании «Perkin-Elmer», США). Удельное весовое содержание металлов в золе (мкг/г золы) умножалось на количество золы в анализируемом объеме пробы и относились к весу этой пробы, что позволяло рассчитать удельное весовое содержание каждого из определяемых металлов в нефти. Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Содержание некоторых металлов в нефти (по данным их содержания в нефтяной золе), мкг/г нефти

№ п/п	Химический элемент	Содержание в нефти
1.	Ванадий	36,363
2.	Никель	11,590
3.	Молибден	0,154
4.	Торий	0,002
5.	Уран	0,009

Содержания ванадия и никеля в нефти, полученные рентгенофлуоресцентным анализом значительно отличаются от данных, полученных атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой: данные, полученные вторым из названных методов определены через их содержание в золе, поэтому справедливо предполагать, что при сжигании нефти часть металлов теряется. Безусловно, сказываются и особенности самих методов. Важно отметить, что при этой разнице данных, они одного порядка и отличаются в обоих случаях не более чем в 2 раза. Эти

особенности следует учитывать при определении содержания типичных для нефти металлов при мониторинге аварийных разливов нефти применительно к задачам определения неуглеводородных компонентов нефти.

Важно также учитывать, что полученные значения приведены лишь для одного грамма нефти. Попадание таких небольших объемов нефти в водные объекты связано в основном с диффузными протечками, попаданием в водные объекты промывных вод с судов и т.д. С другой стороны, аварийный разлив нефти в окружающую среду часто приводит к попаданию больших объемов нефти и нефтепродуктов в водные объекты.

Если представить, что в водный объект попадет сто тысяч тонн нефти (данные по аварийному разливу в Коми), то только урана в окружающую среду попадет 900 кг, а молибдена – более 3600 т.

При этом, тяжелые фракции нефти с плотностью $\geq 1 \text{ г/см}^3$ сядут на дно и свяжутся с донными отложениями. С собой они принесут металлы, включая радионуклиды, которые преимущественно связаны с этими фракциями, в основном, с асфальтенами. Это еще более усложняет общую картину распределения углеводородов в водном объекте.

Отметим, что загрязнение донных отложений отличается консервативным характером и может сохраняться сравнительно долгий срок. В донных отложениях могут также накапливаться углеводороды при диффузной протечке нефти через коррозионные микродефекты нефтепровода. Для априорного прогноза загрязнения донных отложений при реализации высоких экологических рисков, связанных с разливами нефти, является существенным возможность моделирования осаждения нефтегенных металлов в донные отложения. Важно также иметь возможность моделировать распределение радиоактивности на отдельных участках водного объекта при аварийном разливе нефти. Так как тяжелые металлы, включая радионуклиды, в основном, связаны с тяжелыми и практически нерастворимыми фракциями нефти, то такое моделирование можно проводить, используя соответствующие модели, описывающие поведение взвесей в воде, включая водотоки (см., например, [84, 85]).

Известно, что в тяжелых нефтях содержание ванадия и никеля сопоставимо с концентрацией их в рудах, а в остаточных нефтепродуктах (мазутах, коксах, гудронах, пеках и асфальте) в 2-4 раза больше. Своевременное изучение и учет уровней природной и технологической обогащённости тяжелой нефти металлами-токсикантами может предотвратить или хотя бы уменьшить влияние на окружающую среду. Необходимым и достаточным для этого является наличие информации о составе и содержании металлов в нефти, что позволит своевременно принять защитные меры ещё на стадии выбора технологий добычи, переработки и утилизации токсоопасного углеводородного сырья [86].

Также знание свойств нефти особенно важно при прогнозе последствий аварийных ситуаций [86]. По степени распространенности и скрытности воздействия наиболее опасными являются тяжелые, металлоносные нефти. Именно такие нефти в недалеком будущем станут основой добычи в Европейской части России [86].

3.2. Оценка радиоактивности урана в нефти (по данным содержания в золе)

Был произведен пересчет концентрации урана на его активность в Бк/г.

Согласно работе [87] масса радионуклида, активность которого $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк (1 Ки) равна:

$$Q = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ AmT} \quad (1),$$

где Q – масса радионуклида, г; Am – атомная масса, T – период полураспада, год.

Согласно [88] доля урана-238 в естественной смеси изотопов 99,27% (возможная специфика распределения изотопов урана в нефти нами не рассматривается), $T = 4,5 \cdot 10^9$ лет.

Расчет по формуле (1): $Q = 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot 238 \cdot 4,5 \cdot 10^9 = 2996,8 \cdot 10^3 \approx 3,0 \cdot 10^6$ г.

Формула (1) представляет собой линейную зависимость, поэтому величина активности пропорциональна массе радионуклида. В наших экспериментах, по результатам анализа золы в АСИЦ ВИМС, масса урана составила 3,9 мкг на 1 г. золы сожженной нефти (результаты с пересчетом на сырую нефть приведены в таблице 3.1). Принимаем весь обнаруженный уран как уран 238. Тогда активность урана в 1 г. золы составит:

$$3,7 \cdot 10^{10} \cdot (3,9 \cdot 10^{-6} / 3,0 \cdot 10^6) = 4,81 \cdot 10^{-2} \text{ Бк/г (зола)}.$$

Вес золы: 0,93 г. Активность урана в этой массе золы составит:

$$4,81 \cdot 10^{-2} \cdot 0,93 = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ Бк}.$$

Зола получена из 440 г. нефти. Активность 1 кг анализируемой нефти составит:

$$4,47 \cdot 10^{-2} \cdot (1000/440) = 10,16 \cdot 10^{-2} \text{ Бк/кг (нефть)}.$$

Если принять плотность нефти равной $0,85 \text{ г/см}^3$ или кг/м^3 , то активность урана в 1 литре нефти составит:

$$10,16 \cdot 10^{-2} \cdot 0,85 = 8,64 \cdot 10^{-2} \text{ Бк/л (нефть)}.$$

Для сравнения укажем, что средняя активность урана в речной воде составляет $1,1 \cdot 10^{-2}$ Бк/л [88].

3.3. Определение естественной радиоактивности анализируемой нефти

В лаборатории комплексных исследований радиоактивности природной среды Научно-производственного объединения «Гайфун» (научно-исследовательское учреждение Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Росгидромета) был проведен гамма-анализ полученной нефти [89].

Перед проведением основного анализа естественный фон был измерен дозиметром на высоте примерно 1 м от пробы нефти (результат 0,011 миллирентген в час) и на расстоянии 3 м от пробы – 0,013 миллирентген в час.

Гамма-анализ пробы проводился с помощью гамма-спектрометрической установки, оборудованной детектором GEM 30185 фирмы «ORTEC». В качестве амплитудного анализатора использовался одноплатный анализатор SBS-50 фирмы «Green Star» (Москва, Россия). Для калибровки установки по эффективности регистрации использовались образцовые радиоактивные растворы радионуклидов. Содержание Ra-226 определялось по Pb-214 (в предположении, что в пробе существует радиоактивное равновесие между Ra-226 и Pb-214). Содержание Th-232 рассчитывали по дочернему Pb-212 (в ряду тория, как правило, существует радиоактивное равновесие). Для снижения уровня внешнего гамма-фона, в том числе космического, детектор помещался в стальной домик с толщиной стенок 200 мм. Систематическая погрешность обычно составляет 5-7%. Объем пробы составил 900 мл весом 724 г, соответственно плотность пробы 0,9 г/м³, длительность анализа – 185550 с (51 час. 32 мин. 30 с). Результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Оценка естественной радиоактивности анализируемой нефти

Радио- нуклид	Энер- гия, кэВ	Имп./сек	Систематическая погрешность, δ, %	Фон имп./с	{{(имп/сек - фон)/фон}*100%
Th-234	92,6	0,0043	5%	0,0031	38,7
U-238+ Ra-226	186	0,0039	6%	0,0028	39,3
Pb-212	238,6	0,0037	5%	0,0036	2,78
Pb-214	295,1	0,0018	11%	0,0015	20
Pb-214	352	0,003	10%	0,001	200
Cs-137	661,66	0,0054	6%	0,0047	14,9
Ac-228	911,2	0,00092	24%	0,001	-8
Pa-234m	1001	0,00096	16%	0,00049	95,9
K-40	1460,8	0,0038	5%	0,0035	8,57

Все эти значения радиоактивности в абсолютном значении не велики, и только разлив большой массы нефти может создать радиационную угрозу.

3.4. Определение содержания в донных отложениях некоторых тяжелых металлов и радионуклидов как компонентов нефти

При поиске следов утечек целесообразно проводить анализ накопления тяжелых металлов и радионуклидов, характерных для нефти, так как углеводородные фракции нефти в донных отложениях могут подвергаться интенсивной деструкции (обычно в этих зонах велика активность нефтеструктурирующих бактерий). Рассмотрим результаты, полученные для трех створов, где были отобраны пробы донных отложений: 50 м выше нефтепроводов, 50 м и 500 м ниже нефтепроводов, пересекающих р. Суру вблизи ее впадения в Чебоксарское водохранилище (таблица 3.3, рисунок 3.1).

Таблица 3.3 – Содержание типичных для нефти металлов в донных отложениях в зоне прохождения магистральных нефтепроводов, мкг/г

Элементы		2002, ноябрь - декабрь	2003, май	2003, сентябрь - октябрь	2005, февраль	2013, сентябрь
50 м выше 1-й ветки нефтепровода						
Ванадий	V	42,00	-	180,00	-	92
Никель	Ni	20,00	-	62,00	-	38
Молибден	Mo	0,54	-	0,96	-	0,82
Торий	Th	4,10	-	7,70	-	6,1
Уран	U	0,98	-	2,00	-	1,3
50 м ниже 2-й ветки нефтепровода						
Ванадий	V	140,00	-	120,00	-	95
Никель	Ni	60,00	-	41,00	-	38
Молибден	Mo	2,50	-	0,53	-	1,0
Торий	Th	11,00	-	5,00	-	7,4
Уран	U	3,40	-	1,40	-	1,7
500 м ниже нефтепровода, база "Сурские Зори"						
Ванадий	V	120,00	22,00	190,00	130,00	120
Никель	Ni	51,00	6,10	62,00	69,00	56
Молибден	Mo	2,10	0,21	1,00	1,20	1,4
Торий	Th	12,00	1,30	7,90	6,90	8,3
Уран	U	2,80	1,00	2,10	1,60	1,8

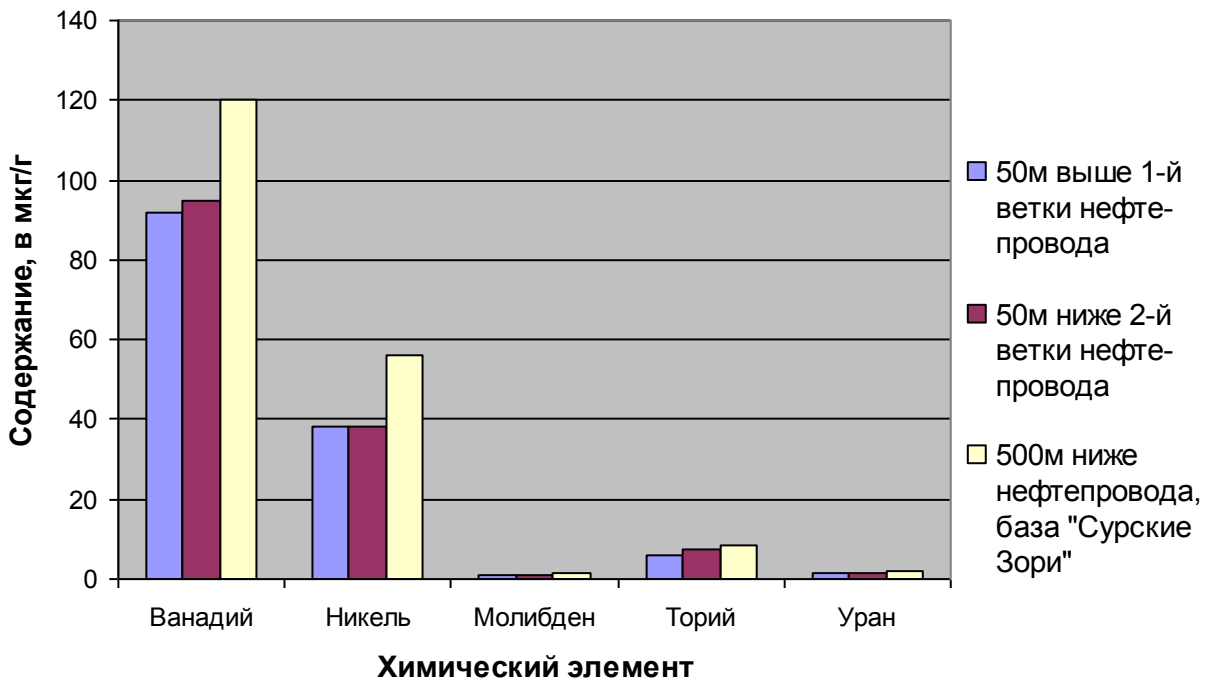


Рисунок 3.1 – Распределение типичных для нефти металлов в донных отложениях в зоне прохождения магистральных нефтепроводов (по данным 2013 г.)

Полученные данные свидетельствуют о том, что ниже по течению от зоны прохождения веток магистрального нефтепровода Альметьевск-Горький содержание всех рассмотренных типичных для нефти металлов значительно увеличивается. При аварийном разливе нефти, согласно таблице 3.3, эти значения резко возрастут.

Обработка данных, представленных в отчетах ГЦВМ Минприроды России [20], позволяет представить содержание и гамма-активность некоторых радионуклидов в створах выше первой ветки нефтепровода и ниже его на 500 м (все определения выполнены в НПО «Тайфун», таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Содержание типичных для нефти радионуклидов в пробах донных отложений из зоны прохождения магистральных нефтепроводов через р. Суру (2002 г.)

Шифр пробы, масса (сухая)	Уран-238		Торий-232		Радий-226		Калий-40		Цезий-137	Суммарная альфа-активность
	Бк/кг (Δ%) ¹⁾	г/г	Бк/кг (Δ%)	г/г	Бк/кг (Δ%)	г/г	Бк/кг (Δ%)	г/г ²⁾	Бк/кг (Δ%)	Бк/кг (Δ%)
3-Б (выше нефтепрово- да), 64 г	18 (35%)	1,4E-06	17 (25%)	4,2E-06	16 (30%)	4,3E-13 ³⁾	230 (10%)	0,0074	3,6 (30%)	160 (15%)
2-Б (ниже нефтепрово- да), 11,7г	40 ⁴⁾	3,0E-06 ⁴⁾	30 ⁴⁾	8,0E-06 ⁴⁾	13 ⁴⁾	3,5 E-13 ⁴⁾	400 (25%)	0,0129	9 (30%)	310 (15%)

Примечание: 1) – (Δ%) относительная приведенная погрешность (включает систематическую и случайную составляющие), выраженная в процентах (95% вероятность); 2) – содержание калия (в природной смеси изотопов калия калий-40 составляет 0,0119%); 3) – $4,3E-13 = 4,3 \cdot 10^{-13}$; 4) – из-за очень малой массы пробы, представленной для анализа (11,7 г) вместо необходимой по методике 300-500 г, приводится верхняя оценка величины.

Некоторые результаты этого анализа представлены на рисунках 3.2 и 3.3.

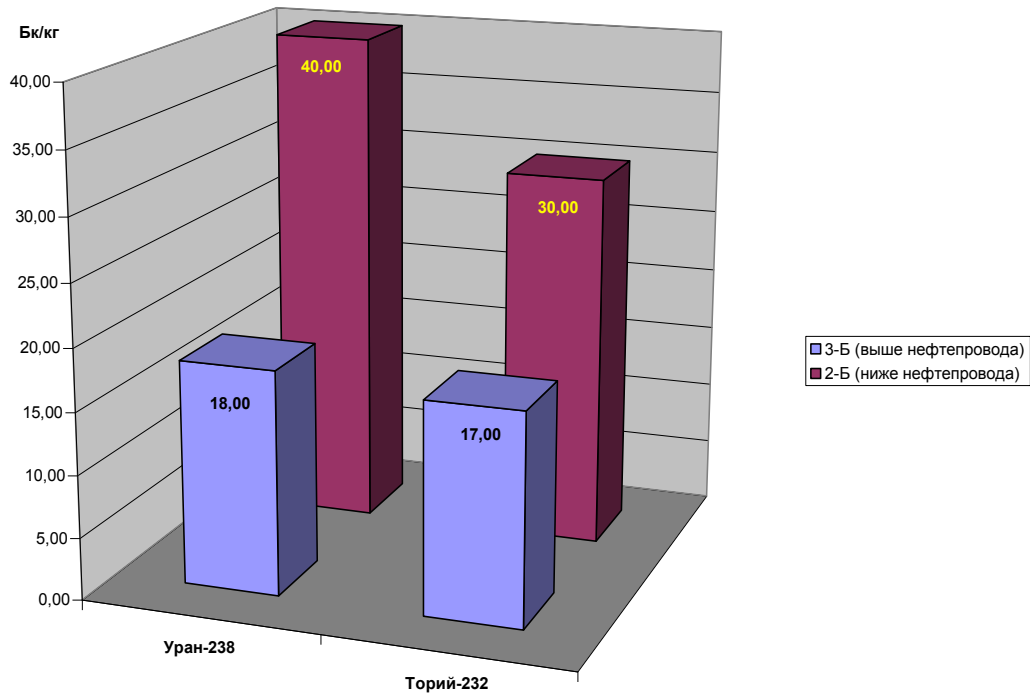


Рисунок 3.2 – Радиоактивность донных отложений выше и ниже нефтепровода (по течению), обусловленная ураном и торием, Бк/кг донных отложений

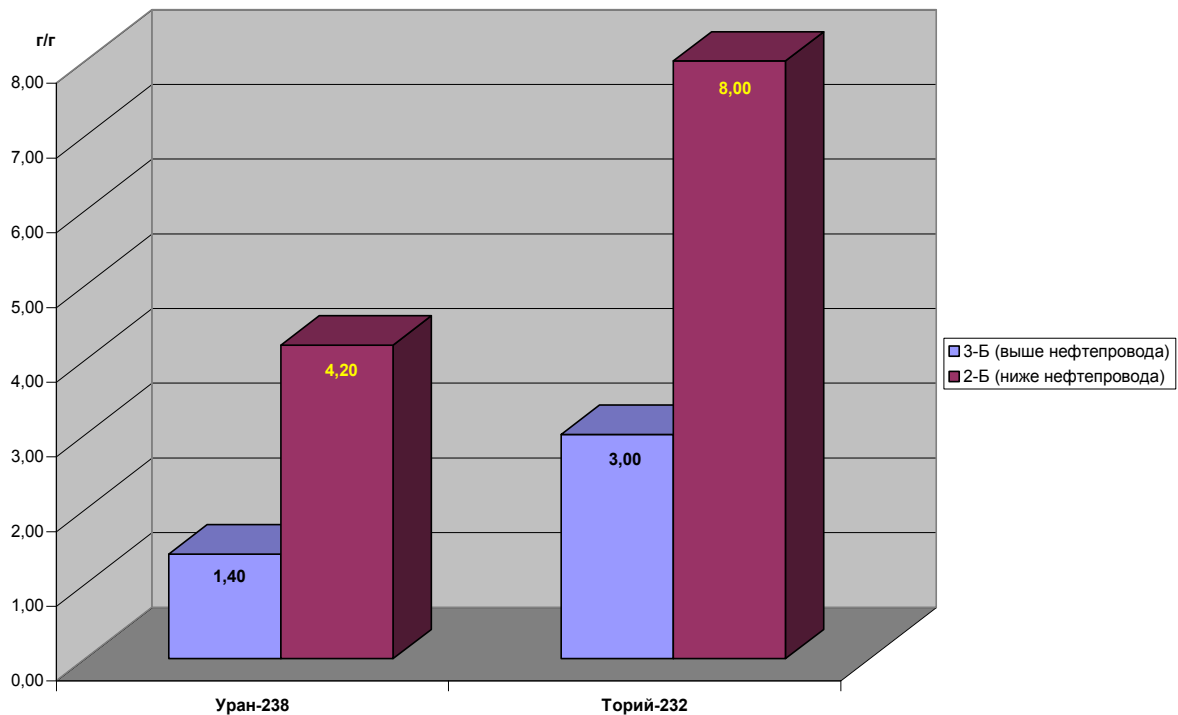


Рисунок 3.3 – Содержание урана и тория в донных отложениях выше и ниже нефтепровода (по течению), мкг/г донных отложений

В принципе рассмотренные выше доминантные металлы присутствуют в любых нефтях в разных соотношениях. Их роль и методы определения изучены достаточно хорошо. В последние годы все больше обращается внимание на роль редкоземельных элементов в

загрязнении окружающей среды, а также факторов, приносящих это загрязнение. Это связано, в первую очередь, с увеличением объемом потребления редкоземельных элементов в широком спектре производств. В связи с этим, рассмотрим вклад нефтегенных факторов в загрязнение редкоземельными элементами Чебоксарского водохранилища, а также оценим необходимость включения контроля содержания редкоземельных элементов в рамках системы мониторинга зон повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения.

3.5. Редкоземельные элементы в составе нефтегенного загрязнения вод

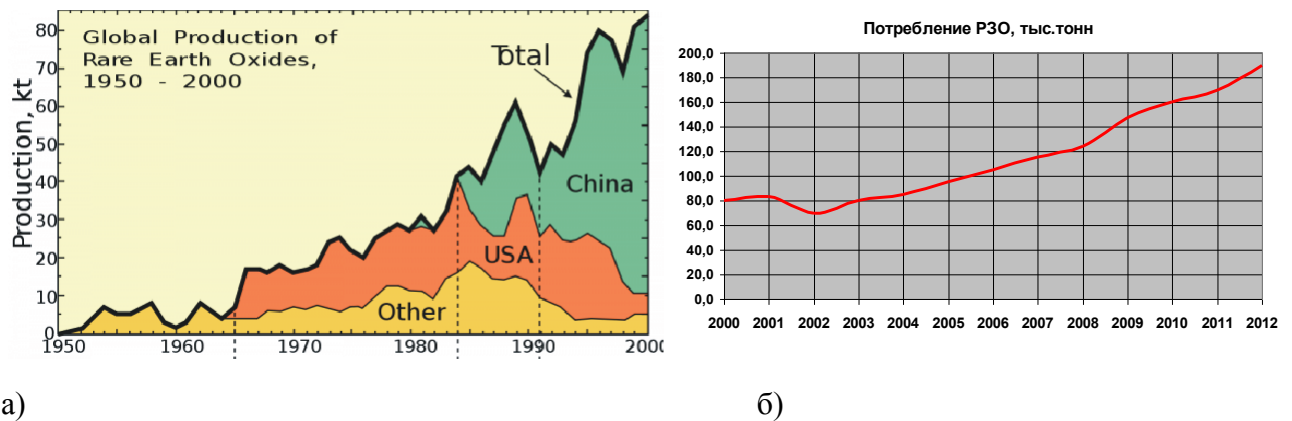
Предпосылки к включению редкоземельных элементов в систему мониторинга качества вод

В соответствии с определением Международного союза теоретической и прикладной химии, редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из семнадцати химических элементов в периодической таблице Менделеева, а именно пятнадцать лантаноидов (лантан-La, гадолиний-Gd, гольмий-Ho, диспрозий-Dy, европий-Eu, иттербий-Yb, лютеций-Lu, неодим-Nd, празеодим-Pr, прометий-Pm, самарий-Sm, тербий-Tb, тулий-Tm, церий-Ce, эрбий-Er), а также скандий-Sc и иттрий-Y [90]. Исторически эта группа получила название «редкие земли».

РЗЭ, как подтверждают различные информационные источники, содержатся в нефти и в пластовых водах. Их роль в загрязнении вод при разливах нефти не учитывалась. Это может быть связано с тем, что токсичность РЗЭ при попадании в водные объекты практически не изучена. Также долгое время РЗЭ практически не обнаруживались в водных объектах, однако увеличение их использования в различных производствах и, в связи с этим, появлением источников редкоземельного загрязнения окружающей среды, заставило пересмотреть роль РЗЭ как загрязняющих веществ.

Современная промышленность невозможна без редкоземельных элементов: Sc необходим для самых мощных лазеров; Nd, Sm, Dy для нового класса постоянных магнитов; Y, La для активно разрабатываемых высокотемпературных сверхпроводников; Y для новой конструкционной керамики; Sc для авиационных и космических материалов [91]. РЗЭ являются обязательным составляющим элементом ноутбуков, смартфонов, планшетников, телевизоров с плоским экраном, энергосберегающих ламп, а также МРТ-томографов [92]. Одно из самых перспективных направлений использования РЗЭ – расширяющееся производство электро- и гибридных автомобилей, солнечных батарей [92].

Увеличение производства в период с 1950 г. по 2012 г. и потребления РЗЭ в период с 2000 г. по 2012 г. показывают рисунки 3.4а [93] и 3.4б [94].



а)

б)

Рисунок 3.4 – Мировое производство и потребление редкоземельных металлов (в тысячах тонн): а) производство оксидов РЗЭ по странам, б) потребление оксидов РЗЭ

В связи с увеличением потребления РЗЭ возросло количество отходов, попадающих в окружающую среду. Попадание РЗЭ в водные объекты связано, в первую очередь, с местами их добычи [95], в частности, с эоловым переносом минеральных частиц из карьеров и отвалов [96], с производством РЗЭ, а также с отходами промышленности, использующей РЗЭ. Например, в центральной части г. Токио (Япония), где есть производство высокотехнологичной продукции, были обнаружены 14 РЗЭ в дождевой воде в взвешенной и растворенной формах [97].

В связи с ростом потребления РЗЭ возросло количество бытовых отходов, содержащих РЗЭ, прежде всего электронных устройств, которые не утилизируются должным образом. Рост объемов электронных отходов в три раза выше роста объемов других бытовых отходов. Так, например, по данным на 2011 г., только 3% населения утилизируют мобильные телефоны по всем правилам, остальные выбрасывают их на свалку [98]. Количество электроники, от которой ежегодно отказываются как от использованной, составляет в мире от 50 до 70 млн. тонн. Рост объемов электронных отходов в три раза выше роста объемов других бытовых отходов [99]. Источником загрязнения РЗЭ окружающей среды является также производство минеральных фосфорных удобрений и их использование в сельском хозяйстве [100].

Еще один источник загрязнения вод РЗЭ – разливы нефти. РЗЭ содержатся как в самой нефти, так и в пластовых водах [101].

Известно, что для нефтей различных месторождений характерно разное соотношение содержания РЗЭ. В связи с этим они могут быть дополнительным индикатором нефтегенного загрязнения водных объектов, а также вторичным источником их загрязнения в связи с тем, что имеют свойство накапливаться в донных отложениях.

Важной особенностью РЗЭ является также то, что они являются маркерами типа (происхождения) нефти при экстремальных нефтегенных загрязнениях водных объектов, когда не определен источник аварийного разлива или несанкционированного сброса нефти и нефть необходимо идентифицировать. В связи с этим важно установить в зонах источников

нефтегенного загрязнения существующие концентрации РЗЭ в воде и в донных отложениях для использования их как фоновые. Соответствующие исследования были проведены для воды и донных отложений Чебоксарского водохранилища. Также была проведена работа по выбору оптимальных методов определения РЗЭ как в воде и в донных отложениях (Приложение 4).

Предварительная оценка опасности редкоземельных элементов

Токсические свойства РЗЭ при попадании в водные объекты изучены слабо. В отечественной практике установлено ПДК для питьевой воды только для Eu (0,3 мг/л) и Sm (0,024 мг/л) [102].

Некоторое представление о токсичности РЗЭ можно найти в данных о максимально разрешенных концентрациях (Maximum Permissible Concentration, MPC), разработанных группой голландских специалистов для поверхностных вод. Отметим, что в этих данных представлено большее количество РЗЭ, чем в аналогичных российских, а допустимые пороговые значения заметно ниже (таблица 3.5) [103].

Таблица 3.5 – Максимально разрешенные концентрации РЗЭ для поверхностных вод и донных отложений [103]

Элемент	Поверхностные воды, мг/л		Донные отложения, мг/г	
	пресные	морские	пресные	морские
Иттрий	0,0064	0,00094	1,4	0,18
Лантан	0,0101	0,00101	4,7	0,51
Церий	0,0221	0,00028	18,8	0,22
Празеодим	0,0091	0,001	5,8	0,61
Неодим	0,0018	0,00086	7,5	0,48
Самарий	0,0082	0,00042	2,5	0,15
Гадолиний	0,0071	0,00085	1,8	0,14
Диспрозий	0,0093	0,0038	2,2	0,89

Следует отметить, что эти данные, как показывает анализ цитируемой работы, основаны на традиционных макротестах на уровне целостного организма и не учитывают новых подходов, о которых будет сказано ниже.

Известно, что РЗЭ химически высоко активны [104]. Производные РЗЭ при попадании их в водные объекты можно обнаружить как в растворенном и взвешенных состояниях как в воде, так и в донных отложениях [105].

С появлением заметного антропогенного загрязнения природных вод РЗЭ, увеличились исследования, связанные с пероральными, инъекционными способами введения РЗЭ в живые

организмы, с более широким набором биологических объектов, с изучением эффектов на уровне органов животных, тканей, клеток [см., например, 106 - 111].

В целом, биологические эффекты лантаноидов могут иметь следующие проявления [112]:

- стимулирование и ингибирование роста организмов;
- стимулирование и ингибирование апоптоза;
- антиоксидантная активность и прооксидантная деятельность;
- стабилизация и дестабилизация цитоскелета;
- повышение качества и ингибирование проницаемости клеток;
- положительное и отрицательное регулирование сигнальной системы клеток;
- стимулирование и ингибирование роста костей;
- увеличение и уменьшение кислородного сродства гемоглобина;
- торможение мышечного сокращения;
- блокировка нервной передачи;
- повышение минерализации и деминерализации.

Некоторые из этих данных подтверждаются также исследованиями, проведенными на пресноводных гидробионтах. Важным фактором, способствующим повышению влияния РЗЭ на биоту, включая гидробиоту, является их способность накапливаться в живых организмах. Так, например, максимальные величины факторов биоконцентрации легких, тяжелых и с промежуточным атомным весом РЗЭ в тканях карпов (*Cyprinus carpio*) уменьшаются в следующей последовательности: внутренние органы, жабры, кости, мышцы [113]. Наименьшим уровнем биоаккумуляции характеризуются тяжелые РЗЭ, тогда как биоаккумуляция элементов с малым или промежуточным атомным весом существенно не различается, но выше, чем в случае тяжелых элементов [113, 114].

Приведенные примеры проявления биологической активности РЗЭ свидетельствуют о целесообразности исследования путей их поступления в окружающую среду и непосредственно в водные объекты, а также о необходимости их мониторинга.

Результаты экспериментальных исследований

Нефть нефтепровода Альметьевск-Горький, как уже отмечалось выше, относится к Ромашкинскому месторождению, которое занимает почти всю Альметьевскую вершину Южно-Татарского свода [115]. Сведения о содержании РЗЭ во фракциях нефти Южно-Татарского свода представлены в таблице 3.6 [101].

Таблица 3.6 – Содержание РЗЭ (мкг/г) во фракциях нефти Южно-Татарского свода и битумоидах органического вещества различных пород [101]

№ п/п	Элемент	Асфальтены	Спиртобен- зольные смолы	Бензольные смолы	Ароматические углеводороды	Нафтенопара- финовые углеводороды
1	Лантан	0,25	0,016	0,0058	0,0016	0,0004
2	Церий	0,574	0,029	0,009	0,002	0,0006
3	Празеодим	0,038	0,003	0,001	-	-
4	Неодим	0,126	0,0097	0,004	0,00075	-
5	Самарий	0,01	0,001	0,00056	-	-
6	Европий	0,004	0,0008	0,0003	0,0004	0,0002
7	Гадолиний	0,005	0,0012	0,00057	-	-
8	Тербий	0,0005	-	-	-	-
9	Диспрозий	0,0029	0,0005	0,0002	-	-
10	Гольмий	0,0004	-	-	-	-
11	Эрбий	0,001	0,0003	0,00023	-	-
12	Тулий	0,0002	-	-	-	-
13	Иттербий	0,001	0,0002	0,00017	-	-
14	Лютеций	0,00025	-	-	-	-

Примечание: «-» - ниже порога определения.

Данные таблицы 3.5 свидетельствуют о том, что РЗЭ, в основном, связаны с тяжелыми фракциями нефти (асфальтены), что соответствует общим представлениям о связи тяжелых металлов с компонентами нефти и предполагает осаждение таких связанных РЗЭ в донные отложения.

Применительно к возможности дополнительной идентификации сорта разлитой нефти по соотношению отдельных редкоземельных элементов целью такой идентификации является получение дополнительной информации о разлитой нефти, что может быть существенно при получении сведений, способных помочь установлению источника аварийного разлива нефти в случае если он неизвестен или несанкционированного сброса нефтесодержащих жидкостей.

Сам по себе факт типичного для нефтей из различных месторождений отношения содержания одних РЗЭ к другим (например, европия к самарию) представлен в исследованиях по геохимии нефти (см. например, [101, 116, 117]), но для экологических целей он представлен впервые в данной работе.

Геохимические данные, заимствованные в одной из подобных работ представлены на рисунке 3.5.

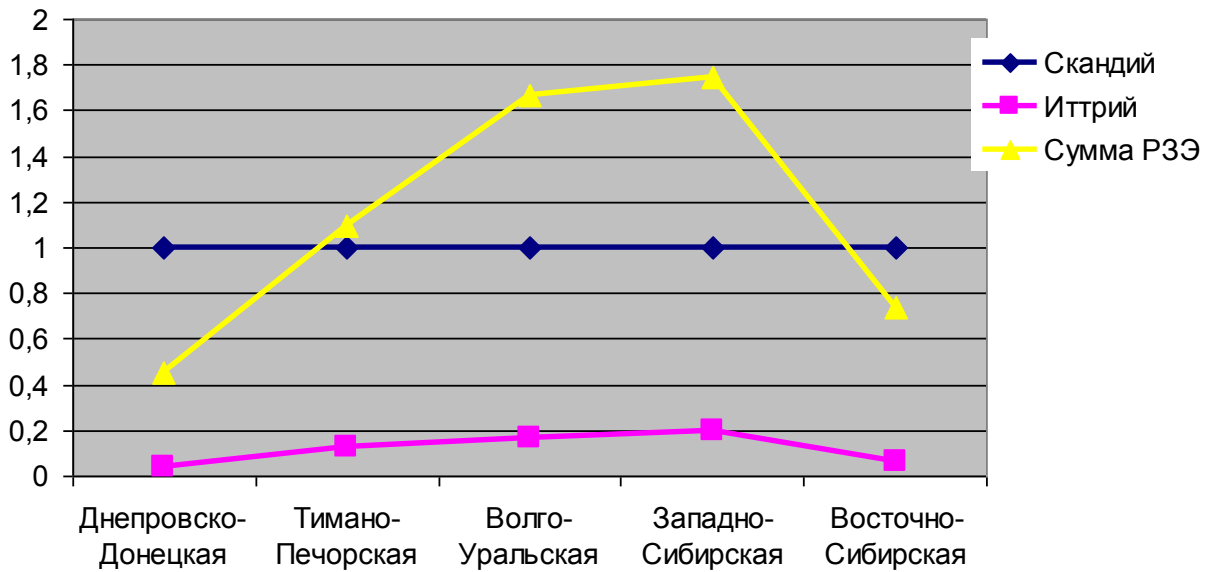


Рисунок 3.5 – Геохимические данные по распределению редкоземельных элементов в нефтях различных месторождений

Рассмотрим некоторые результаты, полученные для анализируемой нефти «Альметьевск-Горький». Определение РЗЭ в самой нефти проводилось путем сжигания пробы нефти в закрытом шкафу при медленном нагревании. При сжигании 550 мл нефти было получено 0,9302 г. золы, которая была проанализирована в АСИЦ ВИМС. В таблице 3.7 приведены полученные данные с пересчетом на объемные и весовые концентрации с учетом плотности нефти 0,8 г/мл и весом пробы в 440 г.

Таблица 3.7 - Содержание редкоземельных элементов в золе после сжигания нефти в НПО «Тайфун», мкг/кг нефти

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,36	4,54	8,41	0,91	3,18	0,57	0,25	0,43	0,06	0,36	0,05	0,15	0,02	0,13	0,02

Для экспериментального исследования содержания РЗЭ в непосредственной близости от зоны прохождения магистрального нефтепровода в р. Сура, были отобраны пробы воды и донных отложений в сентябре-октябре 2013 г. в двух створах: один створ был выбран в 50 м выше нефтепроводов по течению реки, второй в 500 м ниже по течению от нефтепровода. Все пробы проанализированы в АСИЦ ВИМС. Результаты представлены на рисунке 3.6.

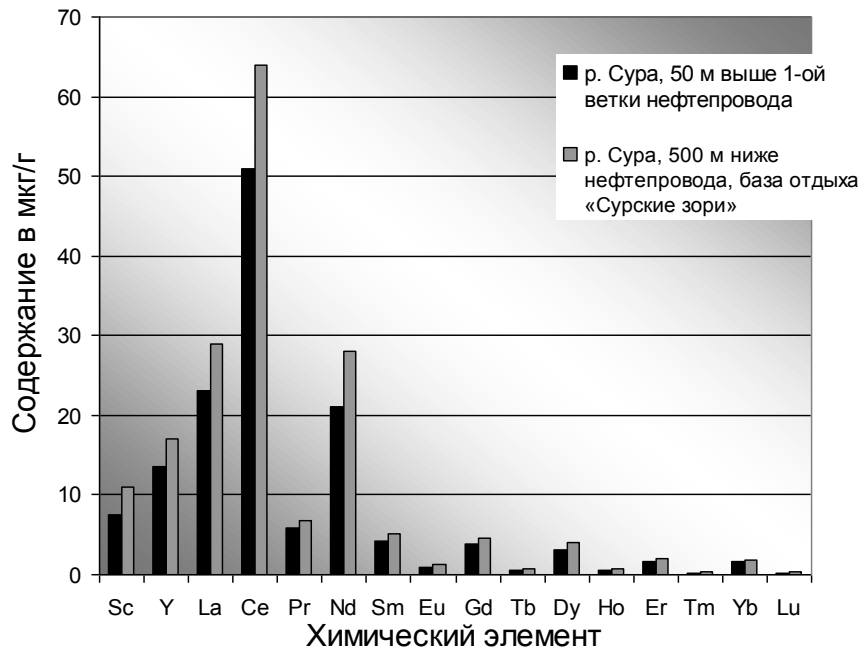


Рисунок 3.6 – Валовое содержание РЗЭ в донных отложениях в 50 м выше нефтепроводов и в 500 м ниже нефтепроводов на р. Сура

Видно, что концентрация РЗЭ повышается в створе ниже нефтепровода. Между рассматриваемыми створами нет иных источников поступления РЗЭ в воду и донные отложения, кроме названных нефтепроводов.

Были также определены концентрации РЗЭ в воде и в донных отложениях Чебоксарского водохранилища для использования их в дальнейшем как фоновые.

В 2013 году были отобраны пробы воды и донных отложений на трех створах Чебоксарского водохранилища (таблица 3.8). Все пробы были проанализированы в Аналитическом сертификационном испытательном центре ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (АСИЦ ВИМС) по методикам, представленным в Приложении 4 (в сравнительной оценке эффективности различных методов определения РЗЭ приняла участие компания ООО «Аналит Продактс» - Генеральный дистрибьютор Shimadzu Europa GmbH). В основном использовался атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица 3.8 - Содержание редкоземельных элементов в воде Чебоксарского водохранилища, в мкг/л

Элемент	Чебоксарское водохранилище, административная граница с Республикой Марий Эл (створ деревни Токари)	Чебоксарское водохранилище, водозабор г.Чебоксары (дер. Заовражное)	Чебоксарское водохранилище, водозабор г. Новочебоксарска
Скандий	< 0,8	< 0,8	< 0,8
Иттрий	0,12	0,24	0,11
Лантан	0,11	0,23	0,099
Церий	0,35	0,60	0,25
Празеодим	0,036	0,081	0,031
Неодим	0,17	0,35	0,14
Самарий	0,036	0,080	0,026
Европий	< 0,01	0,028	< 0,01
Гадолиний	0,030	0,081	0,029
Тербий	< 0,003	0,0071	< 0,003
Диспрозий	0,024	0,052	0,022
Гольмий	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Эрбий	0,014	0,028	0,0100
Тулий	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Иттербий	0,012	0,025	0,0095
Лютеций	< 0,003	< 0,003	< 0,003

Было определено соотношение растворимых и взвешенных форм РЗЭ. Анализ проб воды, отобранных в 2013 г., проводился в три этапа. Первый этап включал анализ РЗЭ непосредственно в исходной пробе воды, далее вода отстаивалась в естественных условиях, выпавший осадок анализировался отдельно, также анализировалась вода после удаления из нее осадка. Результаты анализа представлены в таблицах 3.9 и 3.10. Пробы анализировались в АСИЦ ВИМС, по методикам, представленным в Приложении 4.

Таблица 3.9 – Содержание редкоземельных элементов в пробах исходной и отфильтрованной воды из предустьевой зоны р. Суры с их кларками в речной воде

№ п/п	Химический элемент	Вода исходная, мг/л	Вода отфильтрованная, мг/л	Кларк РЗЭ в речной воде (по данным [118]), мг/л
1.	Sc	<0,003	<0,0006	0,000004
2.	Y	0,00023	0,00013	0,0007
3.	La	0,00025	0,00011	0,00005
4.	Ce	0,00061	0,00026	0,00008
5.	Pr	0,000067	0,000029	0,000007
6.	Nd	0,00027	0,00012	0,00004
7.	Sm	0,000057	0,000027	0,000008
8.	Eu	0,000017	0,0000089	0,000001
9.	Gd	0,000058	0,000024	0,000008
10.	Tb	0,0000077	<0,000002	0,000001
11.	Dy	0,000041	0,000018	0,000005
12.	Ho	0,0000087	0,0000049	0,000001
13.	Er	0,000018	0,000011	0,000004
14.	Tm	<0,000002	<0,000002	0,000001
15.	Yb	0,000022	0,0000093	0,000004
16.	Lu	<0,000002	<0,000002	0,000001

Таблица 3.10 – Содержание редкоземельных элементов в отфильтрованном осадке воды из предустьевой зоны р. Суры сравнительно с их кларками в речных взвесьях

№ п/п	Химический элемент	Анализ осадка, мкг/г	Кларк РЗЭ в речных взвесьях (по данным [119]), мкг/г
1.	Sc	23	20
2.	Y	54	27
3.	La	56	40
4.	Ce	120	80
5.	Pr	14	8,3
6.	Nd	52	42

Продолжение таблицы 3.10

7.	Sm	10	7,7
8.	Eu	2,4	1,4
9.	Gd	9,6	Нет данных
10.	Tb	1,4	1
11.	Dy	7,4	Нет данных
12.	Ho	1,5	0,9
13.	Er	4,3	2,6
14.	Tm	0,60	0,4
15.	Yb	4,2	3
16.	Lu	0,66	0,5

Содержание РЗЭ после удаления осадка уменьшается, причем для большинства элементов – в два и более раз. Сравнение с кларками речной воды показывает, что даже после удаления осадка содержание РЗЭ в воде р. Суры значительно превышает кларки для речной воды. Проанализированный осадок содержит РЗЭ в концентрациях, превышающих их кларки в речных взвесах практически для всех элементов.

Таким образом, большая часть РЗЭ, попадающих в водные объекты, содержится во взвешенных частицах и накапливается в донных отложениях. С глубиной содержание РЗЭ должно увеличиваться, достигая максимального содержания в донных отложениях, где происходит их накопление. Этот вывод подтверждается данными [20], представленными на рисунке 3.7.

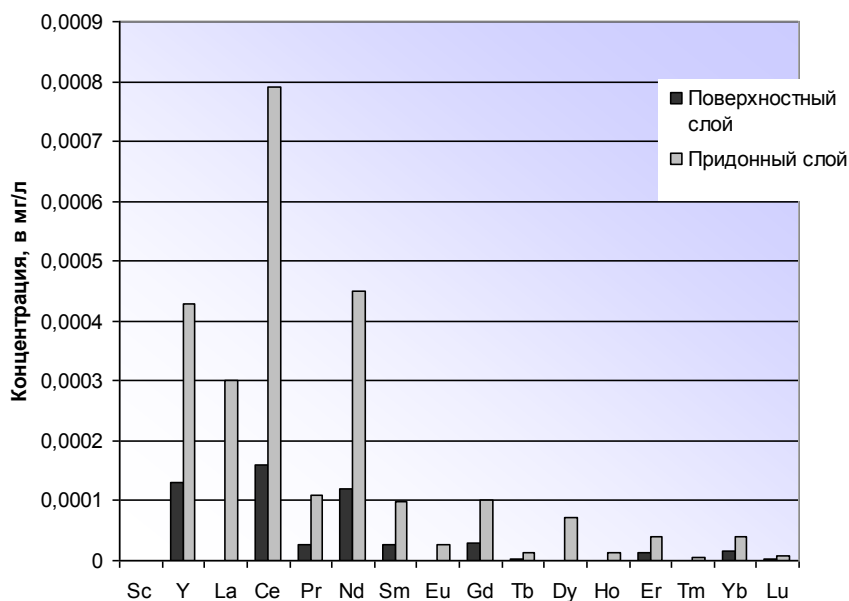


Рисунок 3.7 – Сравнительная оценка содержания редкоземельных элементов в воде Чебоксарского водохранилища (зона водозабора г. Чебоксары) в поверхностном и придонном слоях

Практически по всем РЗЭ отмечается повышение концентрации РЗЭ ближе ко дну, а ряд элементов (европий, диспрозий гольмий, тулий, лютеций) обнаружены лишь в глубинном слое воды.

Таким образом, донные отложения могут являться источником вторичного попадания РЗЭ в воду. Рассмотрим условия, благоприятствующие попаданию связанных форм РЗЭ из донных отложений обратно в воду. Для этого в 2013 г. в устье р. Суры были отобраны пробы донных отложений и проанализирован их валовый состав, а также содержание РЗЭ в трех вытяжках: водной, азотно-кислой (1М HNO₃) и ацетатно-аммонийной (рН 4,8). Результаты анализа представлены на рисунке 3.8.

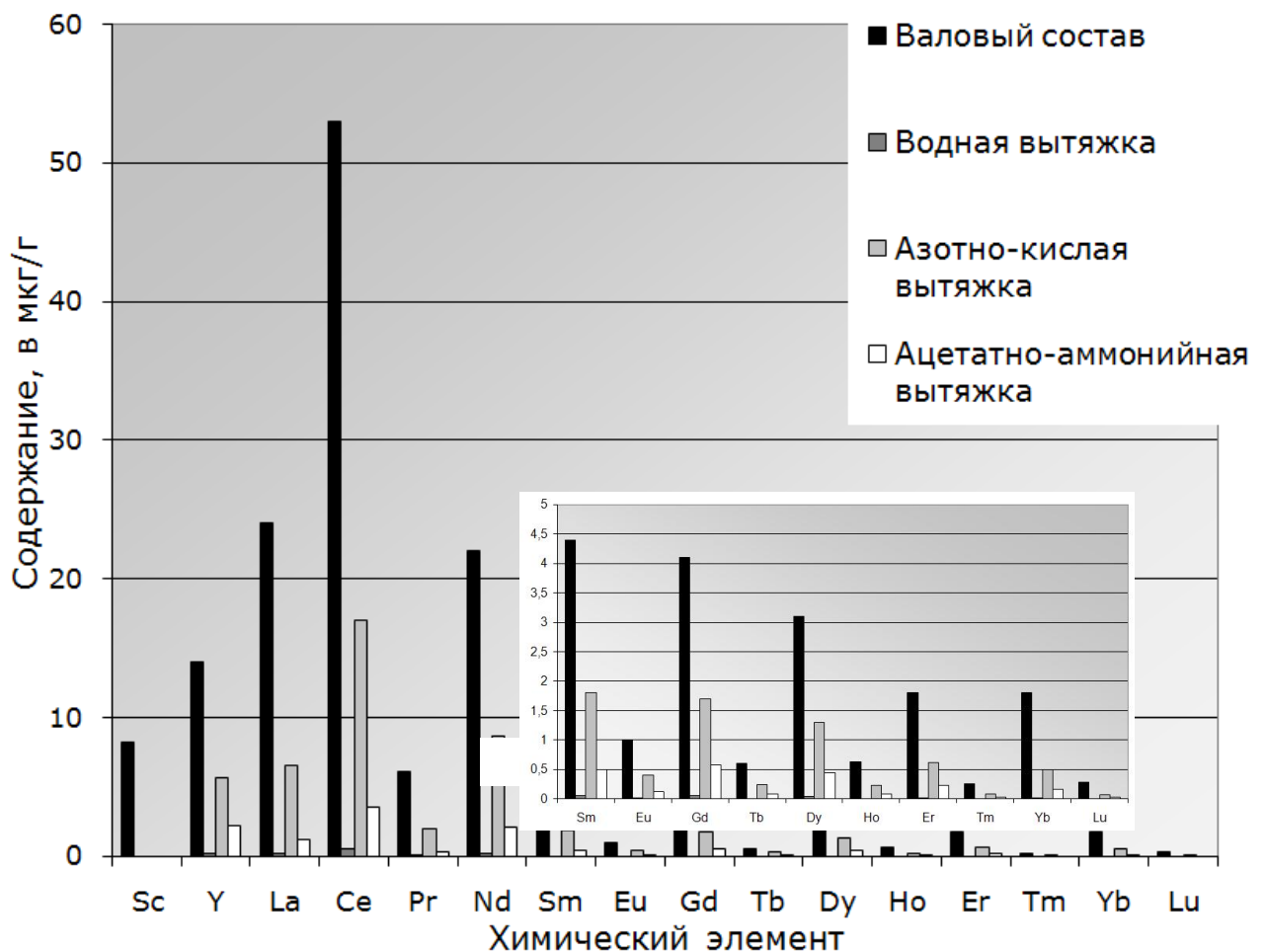


Рисунок 3.8 – Валовый состав и содержание редкоземельных элементов в водной, азотно-кислой и ацетатно-аммонийной вытяжках из проб донных отложений (предустьевая зона р. Суры)

Из рисунка 3.8 видно, что водная вытяжка практически не высвобождает РЗЭ: растворимых форм в донных отложениях практически не содержится. Большое количество РЗЭ высвобождается под воздействием азотно-кислой вытяжки, что свидетельствует о том, что РЗЭ

в донных отложениях представлены в форме оксидов и солей. Ацетатно-аммонийная вытяжка также способствует переходу РЗЭ в растворимое состояние, т.е. подкисление вод (например, кислые дожди) должно способствовать высвобождению РЗЭ из связанных нерастворимых форм.

Полученные результаты по содержанию РЗЭ в Чебоксарском водохранилище, а также в устье р. Сура, показали, что в них, как в воде, так и в донных отложениях, содержится практически вся группа РЗЭ, за исключением прометия. Обнаружено, что большая часть РЗЭ, попадающих в водные объекты, содержатся во взвешенных частицах и накапливаются в донных отложениях.

При определении РЗЭ в воде рекомендуется атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Для выявления РЗЭ в донных отложениях целесообразно использование такого же метода анализа или нейтронно-активационного с определением валового состава и состава азотно-кислой вытяжки. Фоновыми значениями применительно к Чебоксарскому водохранилищу следует признать концентрации, указанные в таблицах 3.8 и 3.9.

В связи с тем, что для нефтей различных месторождений характерно разное соотношение содержания РЗЭ, как уже было отмечено выше, они могут быть дополнительным индикатором нефтегенного загрязнения водных объектов, а также вторичным источником их загрязнения в связи с тем, что имеют свойство накапливаться в донных отложениях. Также РЗЭ могут являться маркерами типа (происхождения) нефти при экстремальных нефтегенных загрязнениях водных объектов, когда не определен источник аварийного разлива или несанкционированного сброса нефти и нефть необходимо идентифицировать. Приведенные примеры проявления биологической активности РЗЭ также свидетельствуют о целесообразности их мониторинга в случае возникновения аварийного разлива нефти.

3.6. Предварительная оценка опасности обнаруженных в нефти химических веществ

Основной вклад в токсичность нефти вносят углеводороды. Однако, все обнаруженные в анализируемом образце нефти неуглеводородные компоненты (тяжелые металлы, включая редкоземельные и радионуклиды, которые обуславливают естественную радиоактивность нефти) являются, в принципе, токсикантами и могут проявлять свое токсическое действие, начиная с определенных пороговых концентраций. Принципиально, что такие концентрации могут возникать при крупномасштабных разливах нефти, особенно если учесть возможность накопления таких веществ в донных отложениях, в водных организмах, стоящих в конце трофической цепи. Неуглеводородные токсиканты могут при этом воздействовать на гидробиоту (особенно на её бентосную составляющую при их накоплении в донных отложениях), на население, использующее воду нефтезагрязненных источников для питьевых

целей или потребляющее рыбную продукцию, произведенную из ихтиофауны загрязненных водных объектов. Представленные в этом разделе данные свидетельствуют о необходимости наблюдения за углеводородными компонентами нефти при мониторинге её аварийных разливов.

Выводы

В целом, изложенные в главах 2 и 3 результаты по характеристике анализируемой нефти «Альметьевск-Горький» позволяют использовать их, как было отмечено ранее, в рамках экологического паспорта отдельного типа нефти и характеризует её углеводородные и углеводородные компоненты, а также привносимые токсические опасности по некоторым из них.

Следует подчеркнуть, что проблема негативного воздействия нефти на окружающую среду пока не имеет законченной научной базы [120].

В обследованном образце нефти преобладают легкие фракции, и при попадании в воду они распространяются в основном в поверхностном слое воды. При этом, на разных горизонтах водной массы по всей глубине водного объекта существуют меняющиеся во времени комбинации углеводородов нефти, отличающиеся различным перечнем индивидуальных углеводородов и различными их концентрациями. Такие изменения по содержанию и по качественному составу углеводородов, имеющих разную биологическую активности, приводят к тому, что меняется также и токсическое действие углеводородов на водные объекты по отдельным слоям. При этом их воздействие проявляется, в первую очередь, в непосредственной близости от подводного перехода, но также распространяется ниже по течению.

Следует также учитывать и вклад в загрязнение Чебоксарского водохранилища и от углеводородных компонентов нефти. Целесообразен анализ накопления тяжелых металлов (ванадий, кобальт, молибден, никель), радионуклидов (торий, уран) и редкоземельных элементов (за исключением прометия), характерных для нефти, в донных отложениях.

Перечень и последовательность определения показателей, рекомендуемых при мониторинге зон высокого экологического риска, связанного с разливом нефти и нефтепродуктов, представлены на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Процедура анализа углеводородных компонентов нефти и некоторых неорганических компонентов.

В связи с тем, что лишь для небольшого числа индивидуальных углеводородов известны ПДК, рекомендуется в качестве методов оценки их биологической активности использовать информационный поиск в международных, национальных и исследовательских базах данных о токсичности веществ; расчетная программа PASS.

Учет всех названных выше мер позволит повысить эффективность системы мониторинга качества вод Чебоксарского водохранилища в зонах повышенного экологического риска экстремальных нефтегенных загрязнений. При этом важно отметить, что необходимо использовать также автоматизированные технологии по раннему обнаружению нефти и нефтепродуктов, которые в настоящее время практически не используются.

Глава 4. Развитие технологии и технических средств мониторинга качества вод на примере Чебоксарского водохранилища²

4.1. Предпосылки развития существующих технологий мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска экстремальных нефтегенных загрязнений Чебоксарского водохранилища

Для эффективного ведения мониторинга качества вод, включая мониторинг зон высокого экологического риска, в международной практике используются достаточно сложные технические средства (например, хромато-масс-спектрометры высокого разрешения), многопараметрические полевые технологии, автоматические измерительные комплексы стационарного и мобильного базирования и т.п. Одновременно используются контактные методы, при реализации которых осуществляется непосредственный физический контакт измерительного устройства и контролируемого водного объекта в естественном состоянии или в виде отобранной пробы, и дистанционные [121]. При этом дистанционные могут реализовываться на различных наземных стационарных и мобильных платформах. Общий вид классификаций с указанием взаимосвязей между различными приборными средствами приведен на рисунке 4.1.

² Технология - (от греч. techne - искусство, мастерство, умение и ...логия), совокупность методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе производства продукции; научная дисциплина, изучающая физические, химические, механические и др. закономерности, действующие в технологических процессах. Технологией называют также сами операции добычи, обработки, транспортировки, хранения, контроля, являющиеся частью общего производственного процесса [122]. Оборудование (технические средства) - материальная продукция характерной формы, состоящая из разрозненных частей [123].

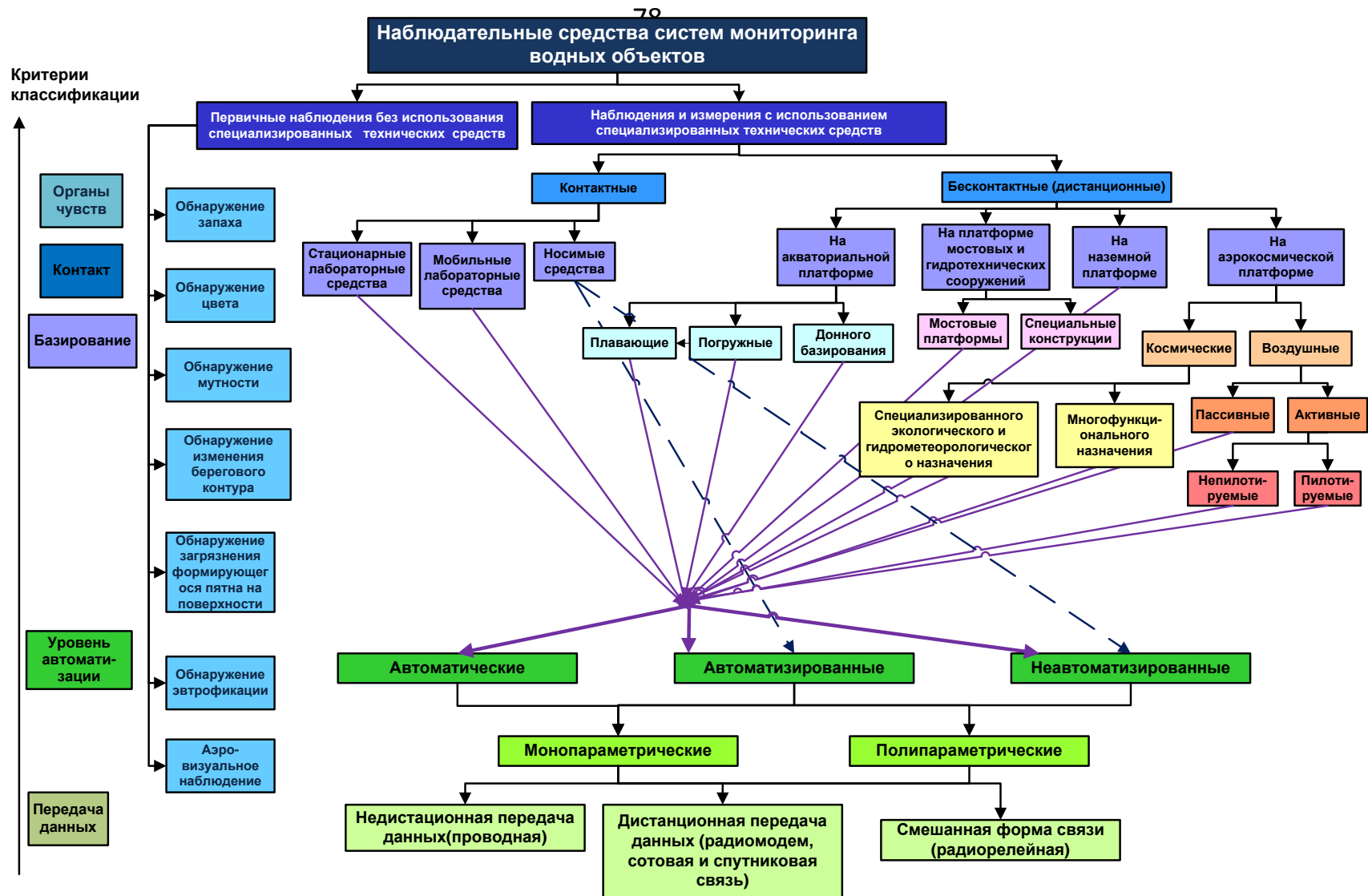


Рисунок 4.1 – Классификация технических средств (схема разработана совместно с А.А. Киричуком, РУДН)

На отечественном и международном рынке экологических услуг и технологий идет постоянное и интенсивное пополнение, обновление технологий и технических средств мониторинга. В связи с этим была разработана специализированная справочно-информационная система (СИС) поиска оптимальных измерительных средств мониторинга водных объектов, позволяющая выбрать технические средства для мониторинга в зонах повышенного экологического риска, связанного с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов, на Чебоксарском водохранилище. Этот блок СИС, равно как и ее окончательный алгоритм были разработаны в рамках нашей работы при том, что в целом программное обеспечение было разработано специалистами ФГБУН Института проблем управления им. В. А. Трапезникова Российской академии наук (ИПУ РАН) [124].

В справочной базе допускается навигация по типам применения, включая портативные (носимые), лабораторные, датчики и пр. (рисунки 4.2, 4.3), а также по видам регистрируемых параметров, включая гидрологические, гидрофизические, гидрохимические и др., и далее по регистрируемым характеристикам (рисунок 4.4). Оглавление вспомогательного раздела представлено на рисунке 4.5.

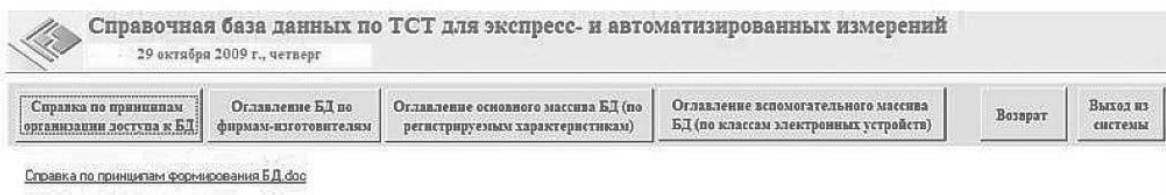


Рисунок 4.2 – Главное меню справочной базы данных

Классификация ТСТ по типу применения

1. Портативные (полевые) носимые ТСТ
2. Лабораторные ТСТ
3. ТСТ на мобильных платформах
4. Датчики
5. Многопараметрические ТСТ
6. Автоматические и автоматизированные многопараметрические ТСТ
7. Автоматические и автоматизированные однопараметрические ТСТ



Рисунок 4.3 – Навигация по основному разделу через классификатор типов применения технических средств и технологий (ТСТ)

Классификация ТСТ по виду регистрируемых характеристик

1. ТСТ для регистрации гидрологических характеристик
2. ТСТ для регистрации гидрофизических характеристик
3. ТСТ для регистрации гидрофизико-химических характеристик
4. ТСТ для регистрации гидрохимических характеристик
5. ТСТ для регистрации комплексных характеристик (гидрологические, гидрофизические, гидрофизико-химические, гидрох

Классификация ТСТ по регистрируемым характеристикам

11. ТСТ для регистрации содержания свободного кислорода
12. ТСТ для регистрации содержания нефтепродуктов
13. ТСТ для регистрации содержания аммонийного азота
14. ТСТ для регистрации содержания нитратов
15. ТСТ для регистрации содержания нитритов
16. ТСТ для регистрации содержания других примесных веществ в воде (железа, меди, кобальта, фосфатов, сульфатов и др.)

Выделяйте курсором интересные Вас изделия, чтобы получить о нем информацию

Портативный колориметр Рефлектометр "Экотест- 2040" pH/ION 240i Model 290A Sens ION 2 Комплект для контроля природных и сточных вод Комплект для контроля природных и сточных вод Портативный анализатор аммонийного азота	
Тест - комплекты для анализа воды унифицированными и стандартными методами Специальные тест - комплекты для выполнения химических анализов пресной технической (котловой, питательной) Тест-комплект для определения аммония в воде и почвенных вытяжках Специальные тест-комплекты для выполнения химических анализов пресной технической (котловой, питательной) Тест-комплекты для экспресс-анализа воды на основе тест-таблеток Тест- система производства ЗАО "Кристалл" для анализа воды и водных растворов имеет гидрофильную тканьевую Экотест- 120 Экотест- 2000 Ионоселективный электрод Ионоселективный электрод серии "Эком"	
Фирма	Вольта
Цена	3040 евро
Год	2005
Классы электронных устройств	
Классификация по регистрируемым характеристикам	Гидрохимия
Тип	Портативный прибор
Диапазон	Диапазоны измерений зависят от набора реактивов
Тип измерителя	Многопараметрический
Типы измеряемых параметров	Азот аммонийный
Спектрофотометр со встроенными методиками ИАСИ	

Рисунок 4.4 – Навигация по основному разделу через классификатор видов регистрируемых характеристик воды.

Оглавление вспомогательного массива БД
 29 октября 2009 г., четверг

[Возврат в главное меню](#)

Классификация электронных устройств во вспомогательном массиве БД

1. Устройства для сбора информации
 2. Устройства первичной обработки информации
 3. Устройства управления (контроллеры)
 4. Устройства передачи и приема данных
 - 4.1 Проводные
 - 4.2 Беспроводные
 - 4.2.1 Спутниковые
 - 4.2.2 Сотовые
 - 4.2.3 Радиолинейные
- Комплексные системы сбора, обработки, управления и передачи данных

Рисунок 4.5 – Навигация по вспомогательному разделу через классификатор электронных устройств

СИС включает также перечни устройств для сбора информации, для первичной обработки информации, для управления (контроллеры), для передачи и приема данных (проводные, беспроводные, спутниковые, сотовые).

4.2. Разработка новых технологий и технических средств системы мониторинга качества вод для зон высокого экологического риска на Чебоксарском водохранилище

Контактные автоматические и автоматизированные технические средства мониторинга качества вод

Ранее уже отмечалось, что зоны повышенного экологического риска на Чебоксарском водохранилище связаны с возможными разливами нефти и нефтепродуктов. Для таких ситуаций необходимо предусматривать специализированную систему мониторинга, осуществляющую профилактическое наблюдение в этих зонах, а также наблюдение в аварийный и поставарийный периоды, причем непрерывное, которое разумно осуществлять в автоматическом режиме. Такое наблюдение осуществляется автоматическими станциями мониторинга (АСМ), которые позволяют проводить непрерывный или периодический сбор данных о нефтегенном загрязнении водных объектов в реальном или близком к реальному времени. АСМ могут быть стационарно установлены либо на берегу, либо на воде (буй), либо на мостовых и гидротехнических сооружениях. Автоматические станции могут также устанавливаться на плавающих надводных или подводных мобильных носителях.

По способу обеспечения контакта датчиков с водой могут использоваться проточные измерительные системы (обычно с принудительной подачей воды из водного объекта насосом), которые обычно используются на АСМ берегового базирования, либо системы с датчиками, контактирующими с водой непосредственно в водном объекте, которые обычно используются на АСМ акваториального базирования. Выбор тех или иных вариантов АСМ должен определяться задачами, которые ставятся при создании автоматизированной системы мониторинга.

Примерами таких станций могут быть автоматические станции контроля качества воды проточного типа (АСК-В) НПО «Гайфун» Росгидромета [125]. АСМ акваториального базирования, которые необходимы, например, для контроля качества вод в зонах фарватера, на водных объектах большой площади, в труднодоступных местах или при отсутствии возможности установки береговых автоматических станций мониторинга из-за морфологии берегов водного объекта, в России не производятся.

Анализ зон повышенного экологического риска на Чебоксарском водохранилище показал целесообразность использования АСМ как берегового, так и акваториального базирования.

В связи с этим, была проведена работа по разработке АСМ акваториального базирования для Чебоксарского водохранилища. Исходя из особенностей регистрации нефтегенного загрязнения (см. главы 1, 2 и 3), был определен перечень контролируемых показателей применительно к задачам мониторинга зон повышенного экологического риска в рамках станций непрерывного контроля качества вод. По итогам проведенного обследования Чебоксарского водохранилища определен диапазон измерений каждого выбранного показателя (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Показатели состояния водных объектов, контролируемые автоматической станцией мониторинга [36]

№ п/п	Измеряемые показатели	Диапазон измерения	Погрешность измерения (воспроизводимость)	Разрешающая способность (минимальная регистрируемая величина показателя)
1	2	3	4	5
Гидрологические показатели				
1.	Глубина	0 – 30 м	0,1%	0,1 м
2.	Скорость течения	0,1 – 5 м/с	10%	0,1 м/с
3.	Направление течения	0 - 360°	3%	5°
Показатели нефтегенного загрязнения				
4.	Содержание углеводородов (в растворенном и эмульгированном состоянии)	0,025 - 50 мг/ дм ³	10%	0,025 мг/ дм ³
5.	Радиоактивность (по гамма-излучению)	0 – 1000 мкР/ч	10%	5 мкР/ч
6.	Удельная электрическая проводимость (диапазоны):	1 - 10 мСм/см 5 – 100 мСм/см 100 – 1000 мСм/см	5% 1% 0,5%	1 мСм/см 5 мСм/см 10 мСм/см
Некоторые показатели, влияющие на трансформацию углеводородов нефти в воде				
7.	Температура	0– 40° С	0,1%	0,1°С
8.	рН	0 - 14 ед.	0,1 ед.	0,1 ед.
9.	Еh	(-) 1600–(+)1600 мВ	10 мВ	0,1 мВ
10.	Содержание растворенного кислорода	0 - 2 мг/ дм ³ 2 - 20 мг/ дм ³	20% 10%	0.1 мг/ дм ³
11.	Мутность	0,1 – 50 мг/дм ³ 50 – 250 мг/ дм ³ 250 -1000 мг/ дм ³	10% 10% 5%	0,1 мг/ дм ³ 1,0 мг/ дм ³ 10,0 мг/ дм ³
12-14	Свободные каналы передачи данных	Каналы комплектуются датчиками, выбор которых определяется конкретной ситуацией		

СИС позволила подобрать возможные технические средства, соответствующие выбранным диапазонам измерения:

1. Мультипараметрический прибор Seba MPS-D: PH, удельная электрическая проводимость, растворенный кислород, Eh, мутность.
2. Датчик нефтяных загрязнений EnviroFlu.
3. Датчик радиоактивности GammaTracer XL2.
4. Датчик AquaProfiler S-LR-2C с контроллером AquaProfiler T-ECM-IE: измерение расхода воды.
5. Барботажный датчик Seba Ps-LCD: измерение уровня воды.
6. Датчик скорости течения: доплеровский StreamPro ADCP SEBA, электромагнитный (разработка ЦКБ гидрометеоприборов объединения «Тайфун» Росгидромета).

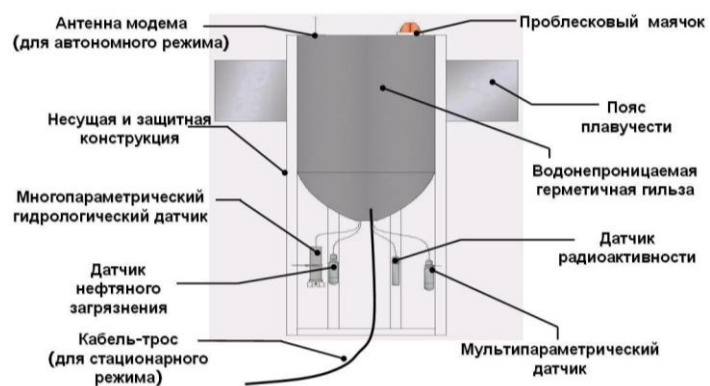
Технический проект такой автоматической станции мониторинга был разработан совместно с Компанией Seba Hydrometrie GmbH&Co KG и со специалистами Троицкого института инновационных и термоядерных исследований. Эта АСМ позволяет проводить измерения 14 показателей и передавать полученные данные по проводной, спутниковой и сотовой связи, аккумуляторы позволяют использовать его автономно до 6 месяцев в зависимости от частоты измерений.

АСМ способна обеспечивать передачу команд управления и регистрируемых сигналов по проводной, сотовой и космической связи в зависимости от условий размещения сети АСМ на водных объектах. Комплекс датчиков в АСМ организован таким образом, что перекрестные измерения по ряду показателей увеличивают надежность измерений.

Общий вид измерительного блока АСМ и её вид в разрезе представлены на рисунках 4.6а – б.



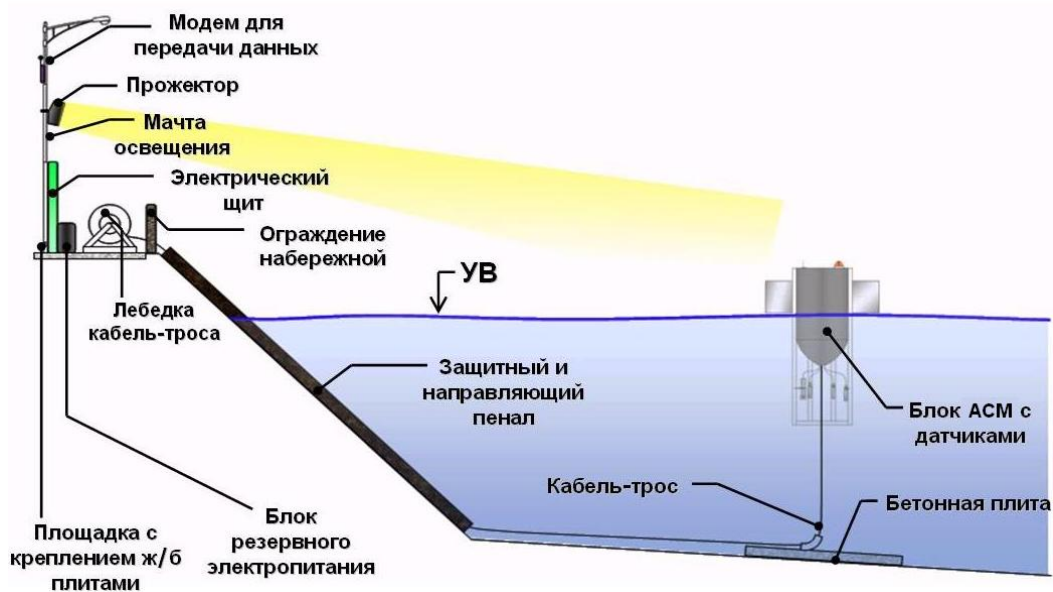
а)



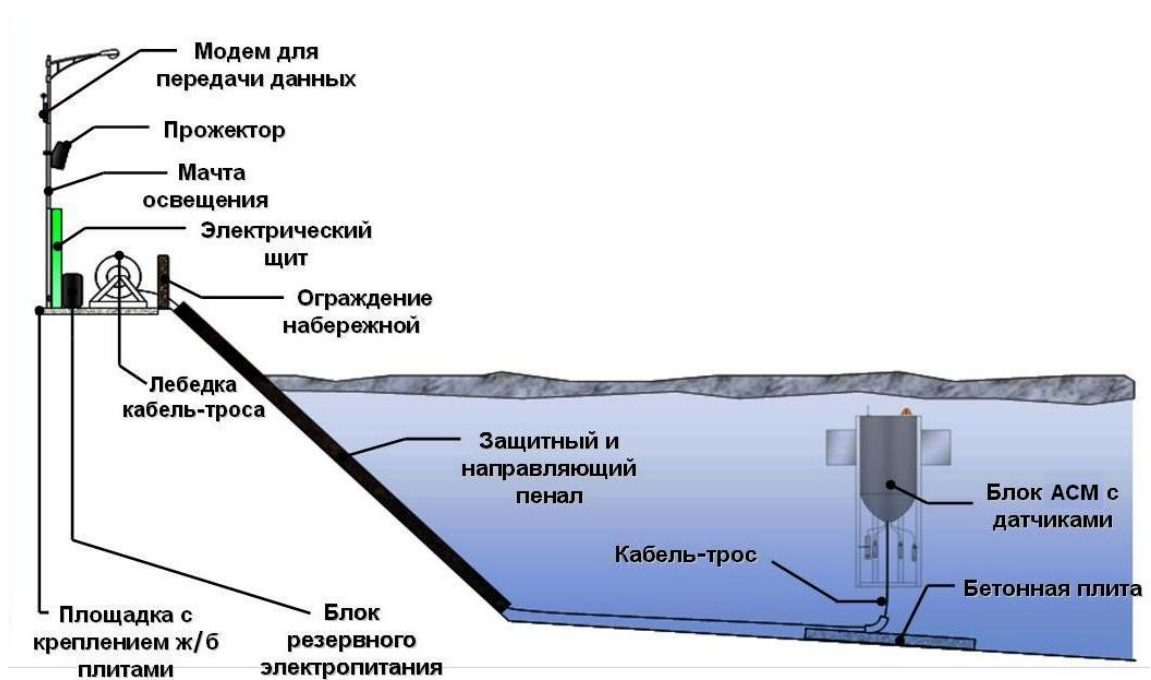
б)

Рисунок 4.6 – Общий вид (модель) измерительного блока АСМ (а), и её вид в разрезе (б)

Технические особенности разработанной АСМ позволяют размещать её на внешних конструктивах гидротехнических сооружений, на неподвижной плавающей платформе (буй) в противоволновом исполнении, в погружной гильзе (вплоть до глубин 10 м., что позволяет работать в условиях ледового покрова). Нами была разработана схема размещения подобной АСМ для зоны водозабора г. Чебоксары на Чебоксарском водохранилище; береговой инженерный комплекс смонтирован на территории ОАО «Водоканал» г. Чебоксары (см. подробнее рисунок 4.7а-б).



а)



б)

Рисунок 4.7 – Стационарный режим работы АСМ в позиции для измерения в безледный (а) и ледовый период (б) с проводной системой связи

Дополнительные примеры расположения АСМ на различных платформах приведены ниже на рисунках 4.8 – 4.9.

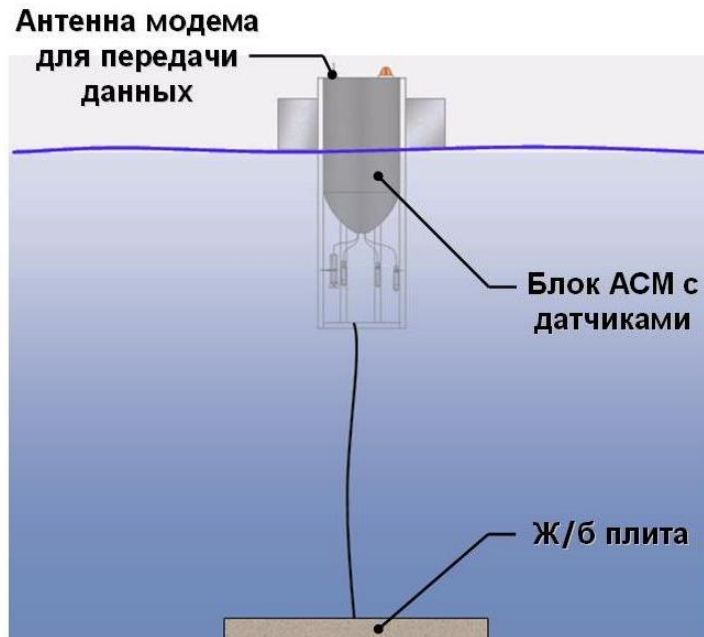


Рисунок 4.8 – Размещение АСМ на акватории водохранилища

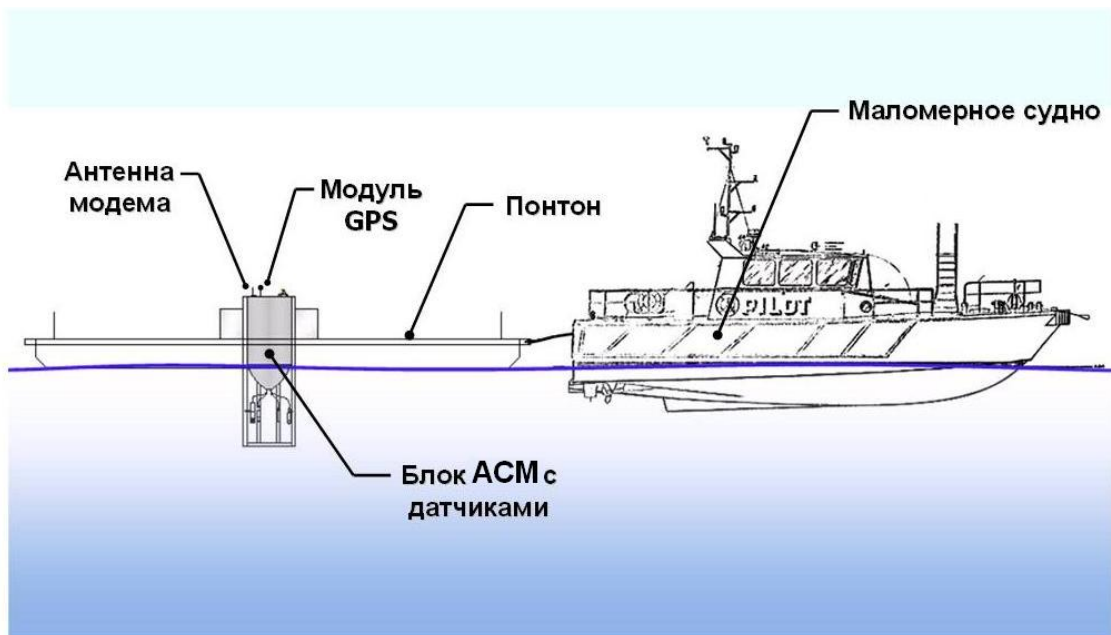


Рисунок 4.9 – Размещение АСМ на понтоне для площадных измерений на водохранилище

В целом, благодаря своим технологическим особенностям (автономное питание, волноустойчивость, функционирование в погружной гильзе и т.д.) разработанная АСМ пригодна для использования практически на всех ВО различной площади акватории в отличие от существующих в настоящее время автоматических станций мониторинга, которые, в большинстве своем привязаны к берегу. АСМ является важным инструментом при

осуществлении непрерывного (либо периодического) наблюдения за качеством вод ВО, например, в зонах повышенного экологического риска или в зонах водозаборов. Функциональные возможности АСМ предусматривают передачу данных в информационную систему мониторинга водных объектов (подробнее см. главу 5). Инновационность разработки подтверждается тем, что на неё получен патент на изобретение [126].

Отметим, что все названные в таблице 4.1. характеристики контролируемого водного объекта, кроме гидрологических, могут быть основой для разработки АСМ берегового базирования.

Дистанционные средства мониторинга качества вод при экстремальных нефтегенных разливах (общие сведения)

Дистанционные методы наблюдения за водными объектами суши и мирового океана получили широкое распространение в системах мониторинга. В них используются самые различные методы (цифровое телевидение, спектральная фотосъемка, радиолокация бокового обзора с синтезированной апертурой и др.). Технические средства дистанционного наблюдения базируются на аэрокосмических и наземных платформах, включая корабельные.

В системах мониторинга экстремальных нефтегенных разливов хорошо зарекомендовали себя лидары [127, 128]. Лидар (LIDAR – Light Identification, Detection and Ranging) представляет собой сочетание лазера и приемного устройства для регистрации обратного излучения, испускаемого зондируемым объектом. По физическому принципу лидарные методы можно разделить на использующие отражение и рассеяние света, в том числе комбинационное рассеяние (КР) света, использующие эффект поглощения света и использующие явление лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ). По диапазону светового излучения лазера, используемого в лидарах для детектирования нефтегенного загрязнения, их можно разделить на инфракрасные (ИК) и ультрафиолетовые (УФ) [36].

Флуоресцентная лидарная технология отличается большей информативностью по сравнению с отражательной [129]. В отличие от других методов, флуоресцентные лидары (ФЛ) позволяют обнаруживать не только нефтяную пленку, но и наличие нефти в приповерхностном слое воды, толщина которого определяется глубиной проникновения лазерного луча. Также по ЛИФ-спектру ФЛ позволяет производить классификацию детектируемой нефти и нефтепродуктов [36].

Наиболее высокопроизводительными и потому наиболее сложными и дорогостоящими являются авиационные ФЛ, например, ФЛ самолетного и судового базирования, разработанные эстонской компанией Laser Diagnostic Instruments AS [130, 131]. Однако содержание самолета с комплексом мониторинга в режиме ожидания аварийной ситуации довольно дорого. Существующие методы наблюдения разлива нефти из космоса дешевле [132], но не могут

исключить необходимость систем раннего обнаружения разливов и контактного детектирования [36].

В России Троицким институтом инновационных и термоядерных исследований Росатома РФ разработан ФЛ для дистанционного мониторинга окружающей среды, основными особенностями которого являются возможность большой скорости зондирования, высокая чувствительность, круглосуточный режим работы, анализ данных в режиме реального времени, возможность аэрокосмического, корабельного и стационарного базирования. Лабораторные испытания этого лидара показали его высокую чувствительность при обнаружении нефтяного загрязнения воды ($\geq 0,5$ ПДК_{рыбхоз}) [36].

В системах мониторинга, ориентированных на непрерывное наблюдение за зонами высокого экологического риска и базирующихся на неподвижных носителях, целесообразно использовать малогабаритные и экономичные лидары. Примером использования таких лидаров является система лидаров для обнаружения разливов нефти и нефтепродуктов на реке Нева, инфракрасные лидары которой расположены на мостах через Неву [133].

Испытания флуоресцентного лидара малой мощности

Характеристики лидара. В ходе работы были проведены стендовые и натурные испытания подобного малогабаритного ФЛ BlueHawk, предназначенного для обнаружения нефтяных пленок на воде и почве в непрерывном автоматическом режиме. Он регистрирует характерную флуоресценцию нефти, обусловленную воздействием возбуждающего УФ излучения (регистрация в узком диапазоне длин волн флуоресценции, спектр не регистрируется). Лидар избирательно чувствителен к различным нефтепродуктам, в то же время он (по заявлению разработчиков) не реагирует на другие материалы, которые могут появиться в области наблюдения. При детектировании нефтепродукта система генерирует сигнал тревоги, который передается на пульт управления по установленным каналам передачи данных. Зондирование, обработка и выдача сигналов тревоги проводятся в режиме реального времени. Датчик находится в рабочем состоянии при любом наклоне, однако для водных поверхностей угол более 45 градусов не рекомендуется.

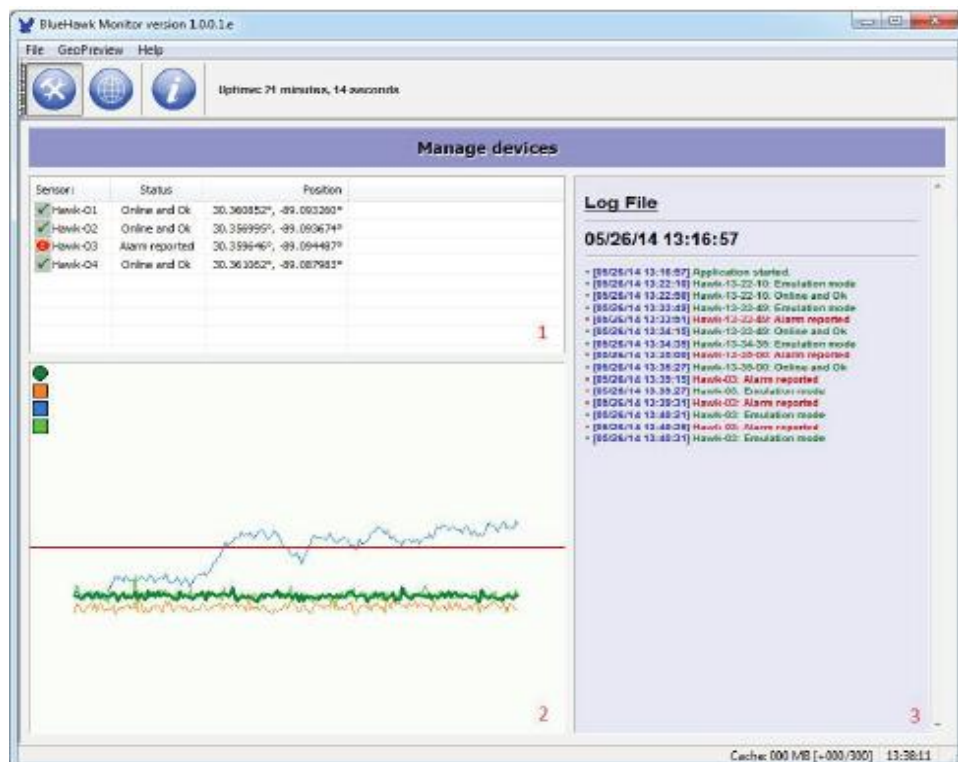
Среди особенностей датчика BlueHawk можно выделить бесконтактное определение нефтепродуктов в воде и на земле; отсутствие ложных сигналов тревог, вызванных отличными от нефти объектами; всепогодный дизайн; возможность применения в труднодоступных местах; малый вес и экономное энергопотребление; регулируемый порог загрязнения для отфильтровывания незначительных результатов обнаружения; удаленный доступ для настройки рабочих параметров; возможность использования как автономное или сетевое устройство. Техническая спецификация лидара представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Техническая спецификация лидара BlueHawk

Характеристика	Значение
Чувствительность для нефтей	толщина углеводородной пленки - от 10 $\mu\text{м}$
Дистанция детектирования	3-15 м
Частота	10 Гц, регулируемая
Длина волны излучения (возбуждение)	365 нм
Типичная мощность излучения	до 420 мВт
Рабочая температура	от -20°C до +55°C
Водонепроницаемый корпус	IP68 окрашенный алюминий
Потребляемая мощность	2.5 Вт, 12 VDC
Коммуникация	Modbus RS-485
Размеры	Ø 10 см, Длина 24.5 см
Вес	1,5 кг

При установке лидара важно избегать близкого расположения источников тепла или охлаждения; оборудования, которое генерирует интенсивное магнитное или электрическое поле, создает сильную механическую вибрацию, а также избегать размещения в чрезмерно запыленных областях.

Измеряемые данные по кабелю передаются на экран компьютера и визуализируются в специализированной компьютерной программе (рисунок 4.10).



(1) Данные в реальном времени (2) и журнал их состояний (3) размещены рядом

Рисунок 4.10 – Скрин-шот компьютерной программы, основное рабочее окно

Результаты измерений визуализируются на графике и сохраняются в текстовом файле формата «Блокнот». Функциональные возможности датчика позволяют подключать к нему устройства GPS и осуществлять координатную привязку получаемых данных с последующей визуализацией средствами MapView.

Экспериментальные исследования. В рамках работы была подготовлена и реализована программа испытаний данного лидара, которая включала в себя лабораторную оценку зависимости интенсивности регистрируемого сигнала от высоты расположения датчика, чувствительности датчика к изменению толщины нефтяной пленки, а также оценку функционирования датчика на водном объекте при проведении измерений с катера. Испытания лидара на водном объекте (Иваньковское водохранилище) были организованы с целью определить возможную реакцию лидара на весь комплекс органических примесей в воде, включая нефтяные углеводороды, обычно присутствующие в волжских водах как постоянный компонент общего загрязнения, имея при этом в виду, что многие из органических веществ, помимо углеводородов нефти, могут обладать флуоресценцией с близкими спектрами возбуждения и испускания.

Общий вид эксперимента показан на рисунке 4.11.



Рисунок 4.11 – Общий вид эксперимента

На рисунке 4.12 показана реакция лидара на водный фон и нефтяную пленку, на рисунке 4.13 продемонстрирована зависимость сигнала от расстояния до наблюдаемой нефтяной пленки.

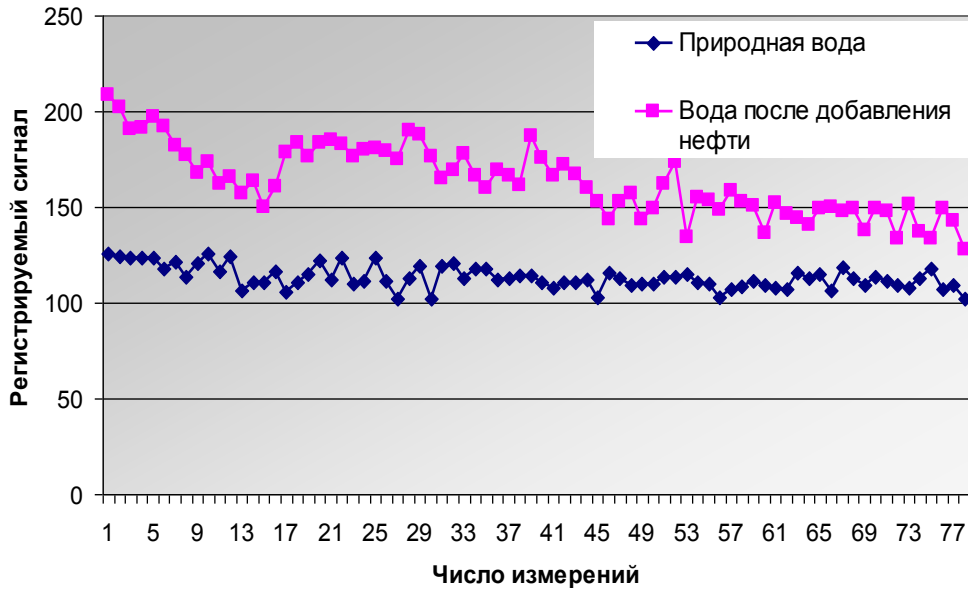


Рисунок 4.12 - Реакция лидара на водный фон и нефтяную пленку (после добавления 10 мл нефти)

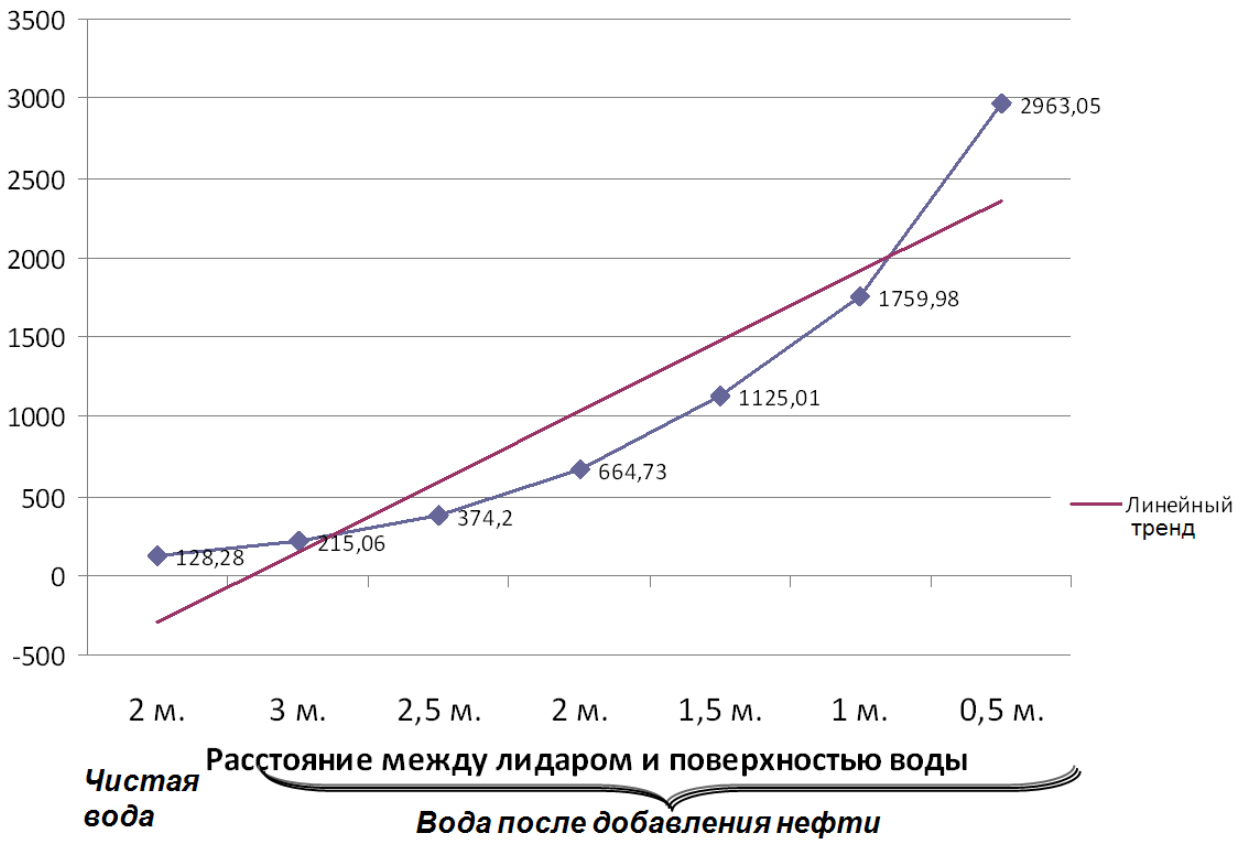


Рисунок 4.13 - Интенсивность регистрируемого сигнала в зависимости от высоты установки лидара

Полученные результаты показали, что функциональные возможности лидара позволяют использовать его для обнаружения нефтепродуктов на поверхности воды. Он достаточно чувствителен к появлению в воде тонких нефтяных пленок от (0,5 мкм в модельном эксперименте) и к изменению их толщины. Важной особенностью датчика BlueHawk является способность работать от аккумуляторов до 2 суток и более, что позволяет его использовать в случае аварийного попадания нефтепродуктов в водные объекты практически в режиме реального времени. Его установка на плавсредства и иные опоры достаточно проста в связи с тем, что он весит всего 1,5 кг.

Комбинированное контактно-дистанционное устройство измерительной системы мониторинга

Расширенная версия АСМ предусматривает использование маломощных флуоресцентных лидаров в комплексе с автоматическими станциями мониторинга, рассмотренными выше. Сочетание в одной системе контактных и бесконтактных датчиков является элементом инновационного решения.

Малые габариты и низкая энергоемкость испытанного лидара позволили предложить его размещение непосредственно в одном контейнере с контактными датчиками (рисунок 4.14а-б), что позволяет одновременно регистрировать появление нефтяной пленки и растворенных и диспергированных компонентов нефти в условиях ледового покрова и подводного размещения контейнера (погружаемого буя).

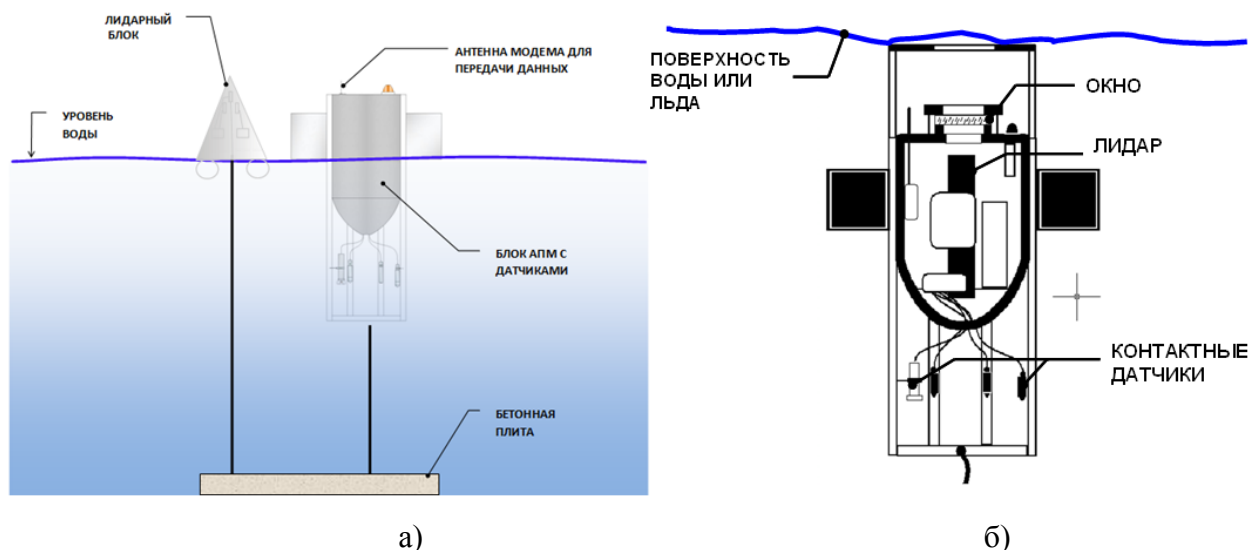


Рисунок 4.14 - Проектируемые комплексы контактных и дистанционных средств мониторинга: а) с плавучим лидарным блоком, б) с подводным лидаром

Сочетание контактного и дистанционного методических подходов было запатентовано [134]. Такая система включает в себя а) сеть флуоресцентных лидаров, установленных на нефтегазодобывающей платформе, танкерах, осуществляющих транспортировку нефти, и судах, обслуживающих промысел; б) сеть установленных на удалении от

нефтегазодобывающей платформы автоматических плавучих комплексов мониторинга (КМ), каждый из которых содержит контактирующие с водой датчики регистрации нефтяных углеводородов, физико-химических и гидрологических параметров воды, и находящийся в погружном, в частности, в подледном положении герметичный буй, в котором размещены программируемый контроллер с системами сбора, предварительной обработки и передачи данных, генерируемых датчиками КМ; в) единую автоматизированную информационную систему с функциями сбора, обработки и хранения данных, генерируемых лидарами и плавучими КМ.

Возможна также установка отдельных датчиков и лидаров, без включения их в общий измерительный блок (буй), например, при установке на различных мостовых опорах и гидротехнических сооружениях. Следует отметить, что установка АСМ на мостовых опорах может быть важным этапом в последующей разработке АСМ на плавающих платформах, так как позволяет апробировать и проверить работоспособность измерительных средств перед последующей установкой их в буй.

При проектировании подобных АСМ необходимо учесть следующее:

- техническую возможность установки всех измерительных устройств на опорах мостов, гидротехнических сооружениях и др.;
- загрязненность территории возле моста, связанной с основным его функциональным назначением и, как следствие, высокая антропогенная нагрузка;
- представительность зоны возле моста по качеству воды ко всей остальной (опоры моста могут способствовать заторам из мусора, веток деревьев и др.);
- ледовую обстановку в связи с возможной угрозой повреждений измерительных средств АСМ.

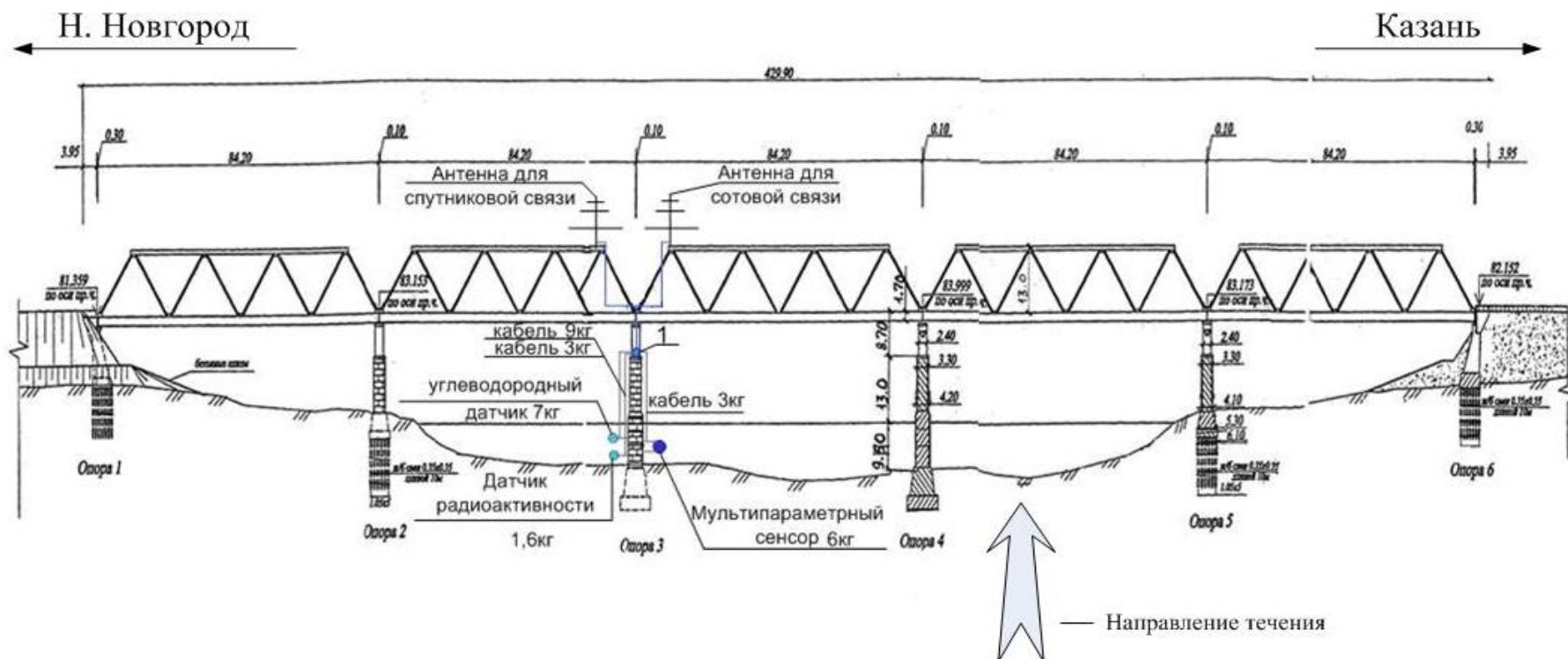
Примером разработки подобной АСМ является проект, созданный Государственным центром водохозяйственного мониторинга Минприроды России, совместно с Министерством природных ресурсов и экологии Чувашской Республики и рядом иных организаций, в том числе с компанией SEBA Hydrometrie GmbH&Co KG. В качестве пилотной автоматической станции мониторинга было запланировано создание стационарной АСМ в устьевой зоне р. Суры, впадающей в Чебоксарское водохранилище выше зон питьевого водозабора городов Чебоксары и Новочебоксарск.

Существенным аргументом в пользу выбора данного места как приоритетного было прохождение через р. Суру (выше створа установки АСМ) магистрального нефтепровода с высокой степенью износа, т. е. с повышенными экологическими рисками, в связи с чем кроме измерительных средств по контролю основных характеристик водных объектов, в АСМ было предусмотрено дополнительное использование инфракрасных лидаров. В качестве платформы

для установки измерительных средств и средств управления были выбраны опоры автомобильного моста, через который проходит федеральная трасса М7 «Волга» (Горьковское шоссе).

Проведенные нами испытания маломощного флуоресцентного лидара BlueHawk показали, что его можно использовать в качестве лидара на конструкциях мостовых сооружений через р. Сура, в связи с чем в этой нашей работе рассматривается этот проект.

Пример проектного решения по разработке АСМ с базированием на мостовых опорах и с включением в схему мониторинга лидаров типа испытанного, представлены на рисунках 4.15-4.17 (представленные схемы разработаны с участием А. Озерова, МГУ природообустройства).



1. Дatalogгер 0,7кг, GSM модем 0,5кг, компрессор 10,5кг, силовой ящик 1,2кг, перезарядные батареи 66кг.

Суммарный вес всей системы мониторинга составляет 403,1кг.

Суммарная мощность составляет 8.8 кВтч/день

Рисунок 4.15 – Общий вид моста через р. Сура, размещение погружной автоматической станции

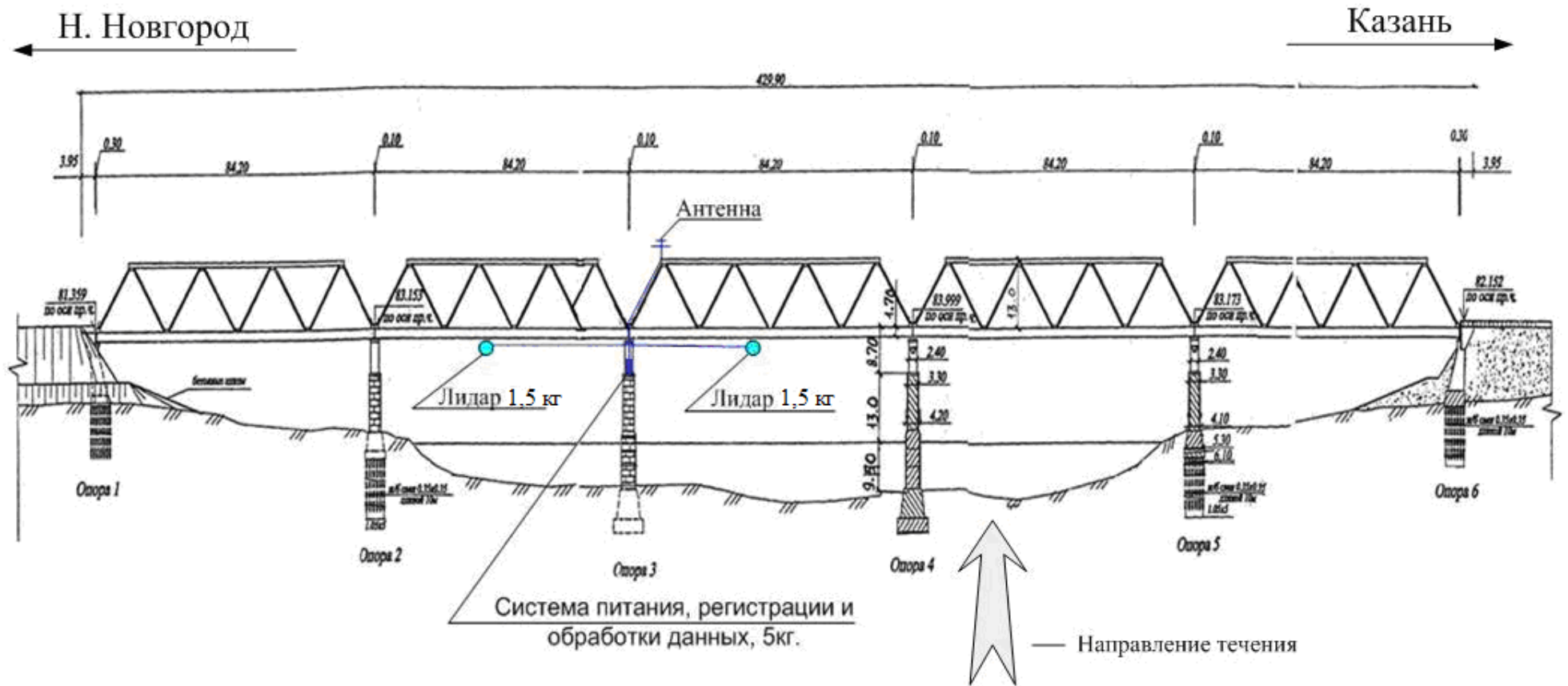
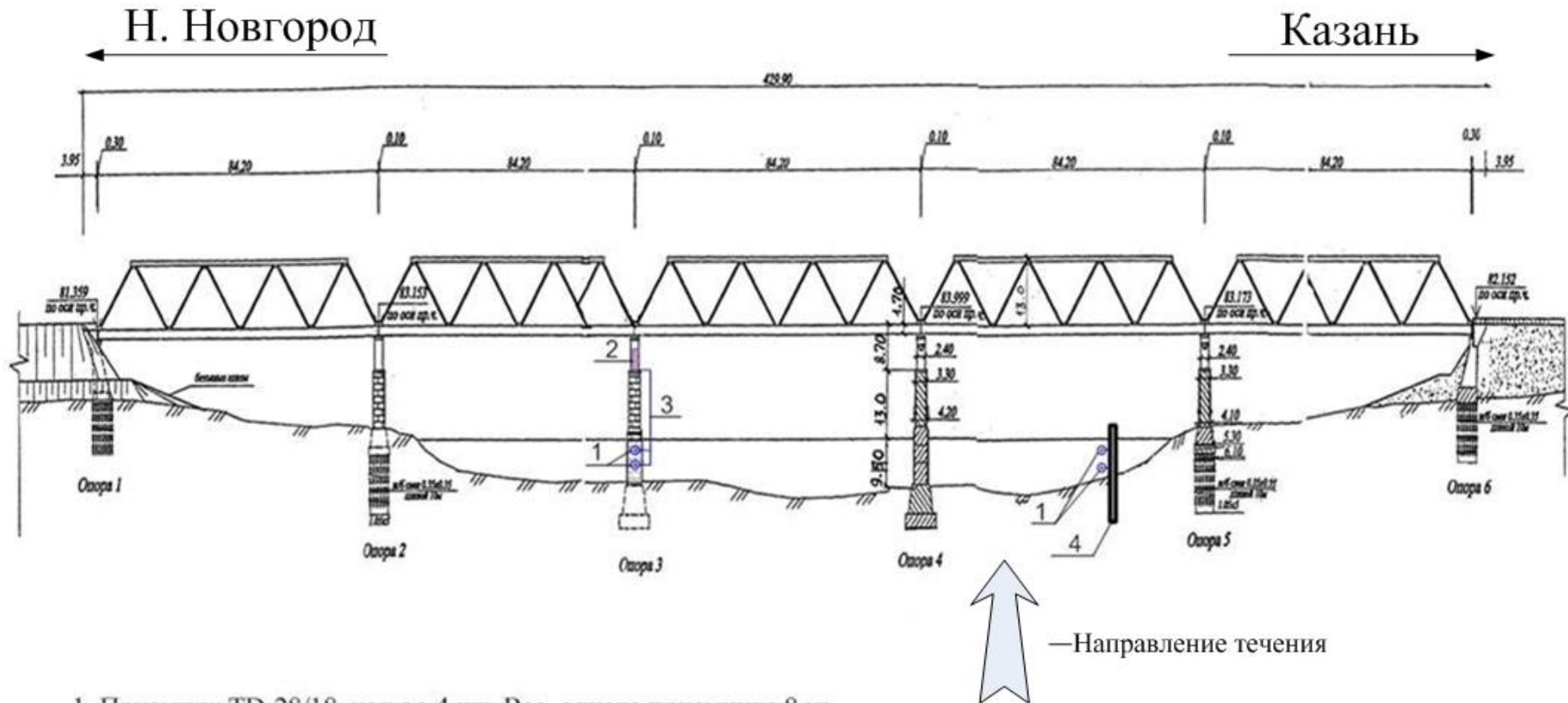


Рисунок 4.16 – Общий вид моста через р. Сура, размещение лидаров



1. Приемник TD-28/18, кол-во 4 шт. Вес одного приемника 8 кг. Крепление приемника TD28/18 (вес одного крепления 13,1кг) 4 шт.
2. Ультразвуковой расходомер 12кг., передающий модуль ТМ-28.
3. Кабель приемника.
4. Проекция береговой конструкции на вид моста

Рисунок 4.17 – Общий вид моста через р. Сура, размещение устройства определения скорости потока: доплеровский измеритель с размещением излучающего устройства на берегу

Применительно к данной работе, которая связана с поверхностными водами суши, указанный подход может быть использован при разработке систем мониторинга для зон повышенного экологического риска на речных портовых терминалах, связанных с транспортировкой нефти и нефтепродуктов и на перевалочных плавбазах того же назначения, в частности, на Волге, включая все порты и перевалочные базы, расположенные выше Чебоксарского водохранилища по течению.

4.3. Рекомендации по использованию технических средств наблюдения за качеством вод применительно к зонам повышенного экологического риска, связанного с нефтегенным загрязнением

На основе разработок, представленных выше, была проведена работа по определению мест установки измерительных средств в зонах повышенного экологического риска, связанного с нефтегенным загрязнением.

Применительно к нефтегенному загрязнению вод Чебоксарского водохранилища, как уже было отмечено ранее, в РД 52.24.309-2011 «Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши» [135] включено наблюдение за нефтепродуктами в рамках обязательной программы наблюдений, по которой наблюдения ведутся с определенной периодичностью в течение нескольких сезонов года.

Однако эти створы не покрывают зоны повышенного экологического риска, формируемые потенциальными источниками нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища. В связи с этим, была взята картосхема источников такого загрязнения (рисунок 1.7). На этой картосхеме были отмечены створы, дополняющие существующую государственную наблюдательную сеть створами, по которым необходимо осуществление мониторинга нефтегенного загрязнения в оперативном режиме, т.е. с использованием автоматических станций мониторинга. Такие наблюдения возможны при использовании разработок, представленных выше в данной главе. При выборе створов также учитывались имеющиеся водозаборы крупных городов для возможности мониторинга этих зон в случае возникновения аварийного разлива нефти в непосредственной близости от них (рисунок 4.18).

Более подробная характеристики выбранных створов с указанием типа автоматической станции мониторинга, рекомендуемой к использованию в каждом конкретном створе, представлена в таблице 4.3.



Условные обозначения:



Автоматические станции мониторинга (АСМ): 1 – АСМ на входе в водохранилище; 2 – АСМ на фарватере; 3 – АСМ в зоне прохождения магистрального нефтепровода «Альметьевск-Горький»; 4 – АСМ в районе водозабора г. Чебоксары; 5 – АСМ ниже по течению от плотины Чебоксарской ГЭС

Рисунок 4.18 - Общая схема расположения автоматических станций мониторинга в зонах высокого экологического риска применительно к нефтегенному загрязнению для Чебоксарского водохранилища

Таблица 4.3 – Характеристика дополнительных рекомендуемых створов на Чебоксарском водохранилище для размещения автоматических станций мониторинга

Номер створа	Расположение	Тип створа	Краткая характеристика и назначение
1	На входе в Чебоксарское водохранилище	АСМ на основе лидара в погружном буйе	Содержит флуоресцентный лидар малой мощности. Устанавливается с целью наблюдения за расположенными выше по течению источниками нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища и для наблюдения за фарватером. Данный буй может быть трансформирован в мобильную версию для применения в случае возникновения чрезвычайной экологической ситуации применительно к нефтегенному загрязнению в непосредственной близости от места аварии
2	В районе с. Фокино Нижегородской области	АСМ на основе лидара в погружном буйе	Содержит флуоресцентный лидар малой мощности. Устанавливается с целью наблюдения за районом пересечения магистральными нефтепроводами Чебоксарского водохранилища, для наблюдения за фарватером и за возможным поступлением нефтегенного загрязнения, возникшего выше по течению. Данный буй может быть трансформирован в мобильную версию для применения в случае возникновения чрезвычайной экологической ситуации применительно к нефтегенному загрязнению в непосредственной близости от места аварии
3	р. Сура, 500 м. ниже магистрального нефтепровода	АСМ комбинированного типа с установкой на мостовых опорах	Представляет собой комбинированный комплекс мониторинга на основе дистанционных и контактных технологий на базе мостовых сооружений. Технологические решения представлены на рисунках 4.12-4.14. Устанавливается с целью наблюдения за районом пересечения магистральными нефтепроводами р. Суры

Продолжение таблицы 4.3

4	Зона водозабора г. Чебоксары	АСМ комбинированного типа в буйе (возможен вариант проточной береговой станции)	<p>Представляет собой комбинированный комплекс мониторинга на основе дистанционных и контактных технологий в буйе с возможностью передачи связи по проводной, сотовой и спутниковой связи. Устанавливается с целью наблюдения за районом водозабора г. Чебоксары (рисунок 4.8 а, б), а также с целью наблюдения за фарватером.</p> <p>Данный буй представляет может быть трансформирован в мобильную версию для применения в случае возникновения чрезвычайной экологической ситуации применительно к нефтегенному загрязнению в непосредственной близости от места аварии</p>
5	Плотина Чебоксарской ГЭС	АСМ лидарного типа с установкой на опорах плотины Чебоксарской ГЭС	<p>Представляет собой комплекс флуоресцентных лидаров малой мощности, установленных в нижнем бьефе Чебоксарского водохранилища. Устанавливается с целью наблюдения за фарватером, а также для оценки вклада Чебоксарского водохранилища в нефтегенное загрязнение Куйбышевского водохранилища.</p>

Выводы

В целом, в рамках главы 4, были определены пути выбора из существующих, а также разработки необходимых, но в настоящее время, отсутствующих автоматизированных измерительных технологий мониторинга нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища. При этом рекомендуется использование специализированной справочно-информационной системы поиска оптимальных измерительных средств мониторинга водных объектов.

Разработано техническое задание на одно из таких отсутствующих, но необходимых измерительных устройств – автоматическая станция мониторинга.

Проведенные испытания флуоресцентных лидаров малой мощности показали целесообразность их использования в автоматических станциях мониторинга для зон высокого экологического риска на водных объектах применительно к нефтегенному загрязнению Чебоксарского водохранилища.

При этом, важно отметить, что представленные измерительные средства представляют собой, в первую очередь, систему раннего обнаружения аварийных разливов нефти главным образом определением появившейся нефтяной пленки на поверхности и в толще воды. Определение представленных в главах 2 и 3 углеводородных и неуглеводородных компонентов нефти необходимо осуществлять в соответствующих специализированных стационарных лабораториях.

Глава 5. Научные и технологические основы разработки информационной системы мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища

5.1. Постановка проблемы

Для достижения цели эффективного управления водными ресурсами необходима полная, своевременная, непротиворечивая информация о текущем и прогнозируемом состоянии водного объекта. В связи с этим необходима разработка информационной системы мониторинга, позволяющей сформировать единое информационное поле для всех распределенных баз данных о состоянии природных вод и факторов, воздействующих на качество их вод.

Применительно к Чебоксарскому водохранилищу разработка такой информационной системы мониторинга зон повышенного экологического риска предназначена, в первую очередь, решить следующие задачи:

1. обеспечить прием и обработку данных в режиме реального времени от автоматических станций мониторинга и лидарных технологий;
2. обеспечить возможность работы со специализированными прогнозными и аналитическими программами обработки данных;
3. формировать сведения, необходимые для поддержки управляющих решений по ликвидации последствий аварийных загрязнений нефтью.

5.2. Выбор платформы информационной системы мониторинга

Одной из приоритетных платформ, на основе которой может базироваться информационная система мониторинга качества вод зон повышенного экологического риска, является grid-сетевая интеграция (Global Resource and Information Database) разных территориально распределенных и административно разобщенных систем экологического мониторинга в единую коммуникационную сеть, позволяющую дистанционно использовать любое количество сетевых ресурсов (программ, данных, вычислительных средств и др.) [136].

Преимущество grid-технологий экологического мониторинга определяется тремя ключевыми перспективными свойствами мониторинга:

- нацеленность на непосредственное использование данных в процессах принятия решений, осуществляемых центрами приема и обработки информации, поступающих от автоматических станций измерений;
- организация удаленного контроля через web-технологии, обеспечивающие формирование, обработку и последующий обмен данными в электронном виде;

- проведение мониторинга в соответствии с концепцией инфраструктуры пространственных данных (ИПД).

Согласно [137] ИПД представляет собой организационную структуру, нормативно-правовое обеспечение, технологии, технические средства и территориально-распределенную систему сбора, обработки, хранения и предоставления потребителям пространственных данных.

Наиболее существенными инициативами в области создания глобальных, региональных и национальных ИПД являются действующие международные программы: INSPIRE (Infrastructure for Spatial Information in Europe), NSDI (National Spatial Data Infrastructure), GSDI (Global Spatial Data Infrastructure) и GMES (Global Monitoring for Environment and Security). К созданию национальных ИПД приступила и Российская Федерация [138, 139].

Еще одним подходом к интеграции ИПД является использование облачных технологий [140]. Облачные вычисления (англ. cloud computing) – это модель обеспечения повсеместного сетевого доступа по требованию к общему пулу конфигурируемых вычислительных ресурсов, например, сетям передачи данных, серверам, устройствам хранения данных, приложениям и сервисам как вместе, так и по отдельности, которые могут быть оперативно предоставлены и освобождены с минимальными эксплуатационными затратами и/или обращениями к провайдеру. При этом у пользователя – клиента фактически остается лишь интерфейс его информационной системы, а его данные, используемые им программные средства, информационная инфраструктура находятся у провайдера, зависимость от которого становится неизбежной [141, 142].

Одна из главных проблем применения облачных технологий – передача информации во внешние организации, не участвующие непосредственно в мониторинге зон повышенного экологического риска. Возможен и перехват данных во время отправки на сервер. К тому же информация, хранящаяся на сторонних серверах, плохо поддается контролю: так, многие социальные службы и сервисы не имеют опции полного удаления данных. То есть визуально они удаляются, но зачастую продолжают храниться на сервере. Есть и другие отрицательные моменты у облачных сервисов, например, некоторые онлайн-ресурсы не позволяют локально сохранять промежуточные этапы работы, а без доступа в Сеть пользоваться подобными сервисами вообще нельзя. Однако, стоит отметить, что локальная работа тоже не безопасна на 100%.

В настоящее время, облачные вычисления уже начали применяться в экологии. В работе [143] представлен подход построения многоагентного «облака» базы данных природных явлений. Посредством программных агентов в «облаке» непрерывно анализируются и

накапливаются знания для оперативного формирования часто меняющихся сценариев и прогнозов природных явлений.

В реализации проектов ИПД для экологического мониторинга высоко приоритетными являются также информационно-космические технологии [144]. Они способны стать эффективными поставщиками данных одновременно и на картографический геопортал, и информационную систему электронной обработки.

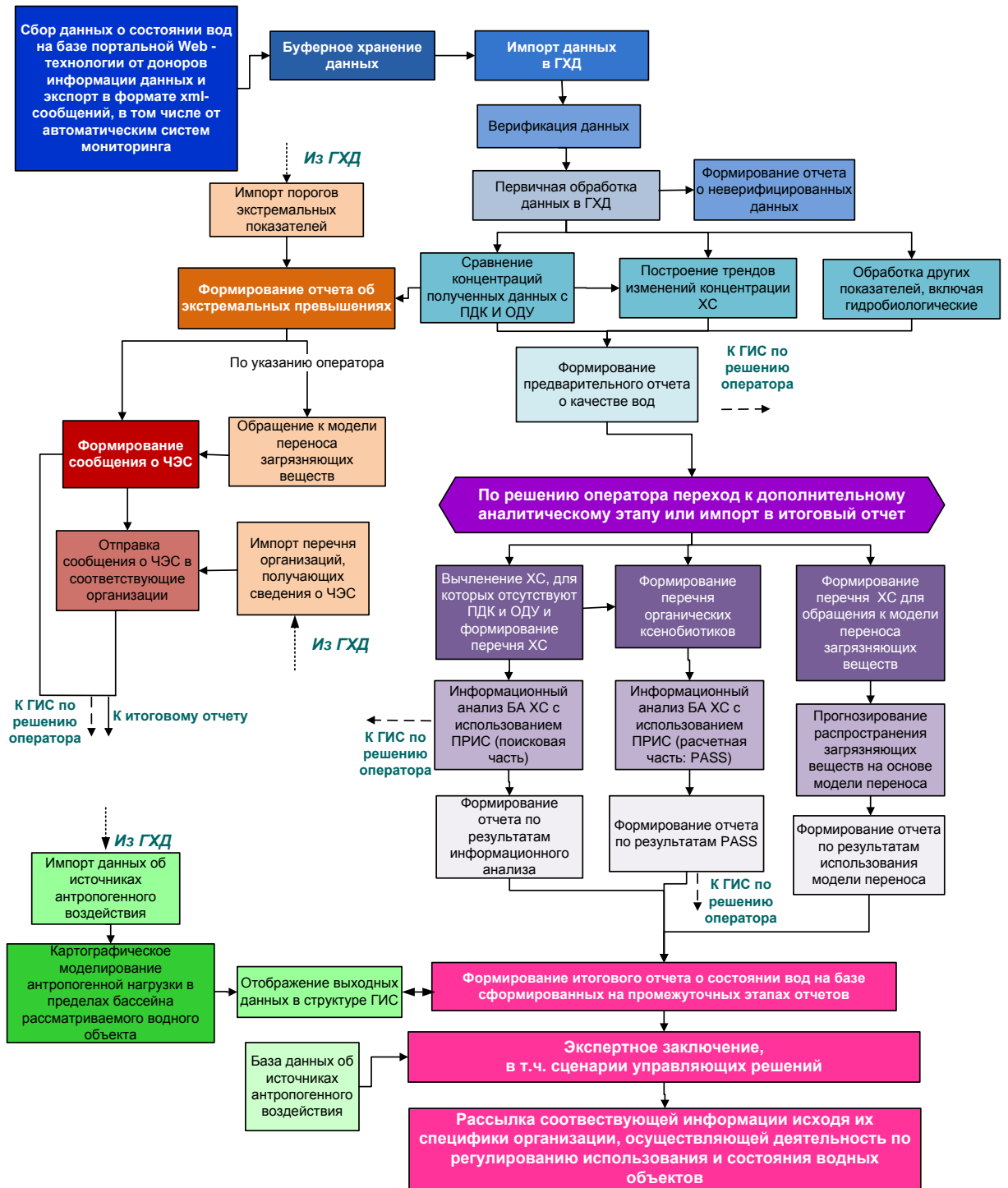
По итогам проведенного анализа в данной работе использовались grid-технологии, позволяющие объединять разные территориально распределенные и административно разобщенные системы экологического мониторинга в единую коммуникационную сеть, позволяющую дистанционно использовать любое количество сетевых ресурсов.

5.3. Разработка алгоритма многофункциональной информационной системы мониторинга водных объектов

К основным и обязательным функциональным возможностям многофункциональной информационной системы мониторинга водных объектов (МИСМ ВО) относятся: а) интеграция и первичная обработка данных о состоянии и качестве вод, включая зоны потенциального риска возникновения ЧЭС; б) формирование автоматического извещения при экстремальном превышении показателей качества вод ВО; в) прогнозирование миграции загрязняющих веществ, в некоторых случаях использование прогнозных моделей деструкции этих веществ; г) прогнозирование токсичности веществ, для которых отсутствуют нормативные значения предельно-допустимых концентраций (ПДК); д) прямой вывод данных на геоинформационные системы; е) составление сводного отчета, позволяющего формировать управленческие сценарии, направленные на снижение экологических рисков.

При выборе средств сбора и первичной обработки данных использован опыт Государственного центра водохозяйственного мониторинга Минприроды России и Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, накопленный при создании информационной системы комплексного мониторинга водных объектов Чувашской Республики.

Общая схема алгоритма функционирования такой МИСМ ВО представлена на рисунке 5.1. Алгоритм создан на основе сервис-ориентированной архитектуры (СОА). СОА - модульный подход к разработке программного обеспечения, основанный на использовании распределённых, слабо связанных заменяемых компонентов, оснащённых стандартизированными интерфейсами для взаимодействия по стандартизированным протоколам [145].



Сокращения: БА – биологическая активность, ГИС – геоинформационная система, ГХД – геоинформационное хранилище данных, ОДУ – ориентировочно-допустимый уровень, ПДК – предельно-допустимая концентрация, ХС – химическое соединение, ЧЭС – чрезвычайная экологическая ситуация

Рисунок 5.1 - Общая схема алгоритма функционирования информационной подсистемы мониторинга

Архитектура, ориентированная СОА, имеет следующие характерные особенности [146]:

1) функциональные модули приложения (системы) могут быть распределены по множеству вычислительных систем и способны к взаимодействию с использованием локальных или глобальных сетей;

2) интерфейс функциональных модулей таков, что использование модулей не зависит от технологии или платформы, в рамках которой они реализованы;

3) возможен динамический поиск и подключение нужных функциональных модулей.

Структура системы представляет собой несколько взаимосвязанных, но независимых друг от друга блоков. Синим цветом в алгоритме представлен блок первичной обработки данных; красным цветом – блок, используемый для обработки данных в случае возникновения ЧЭС; фиолетовым цветом – блок дополнительной обработки данных, обращение к которому осуществляется по решению оператора; зеленым цветом – блок, включающий в себя картографические инструменты; розовым – итоговые отчеты. Подробнее эти блоки с указанием более четкой структуры будут рассмотрены далее.

5.4. Некоторые технологические решения для МИСМ ВО

В рамках блока первичной обработки данных сбор сведений о состоянии водного объекта осуществляется с помощью Web – технологий сайта-интегратора, принимающего регулярные сводки о состоянии ВО, получаемые от всех возможных источников контроля состояния ВО, включая автоматические станции мониторинга или их сеть, на различных уровнях (отдельные ВО, их комплекс, бассейн ВО), в едином формате практически в режиме реального времени.

Сайты-интеграторы ориентированы на централизованную регистрацию оперативной информации, поступающей от удаленных «массовых» клиентов-поставщиков в любое время суток, и на формирование интегрированных информационных ресурсов.

К числу перспективных образцов сайтов-интеграторов относятся [147]:

- многопользовательский интерфейс с удаленными клиентами,
- центр приема данных с автоматических станций мониторинга,
- web-картографические ресурсы.

Преимущество web-интегратора как сервиса формирования геоинформационного консолидированного хранилища документальных материалов состоит в следующем:

- повышение достоверности и персональной ответственности данных мониторинга водных объектов,
- автоматизация процесса сбора информации,
- поддержка тематической настройки входных потоков данных под информационные потребности методологии поддержки принятия решений.

МИСМ ВО на начальном этапе предусматривает сбор сведений о состоянии Чебоксарского водохранилища практически в режиме реального времени от всех возможных источников информации благодаря специализированному сайту-интегратору, стартовая страница которого представлена на рисунке 5.2.

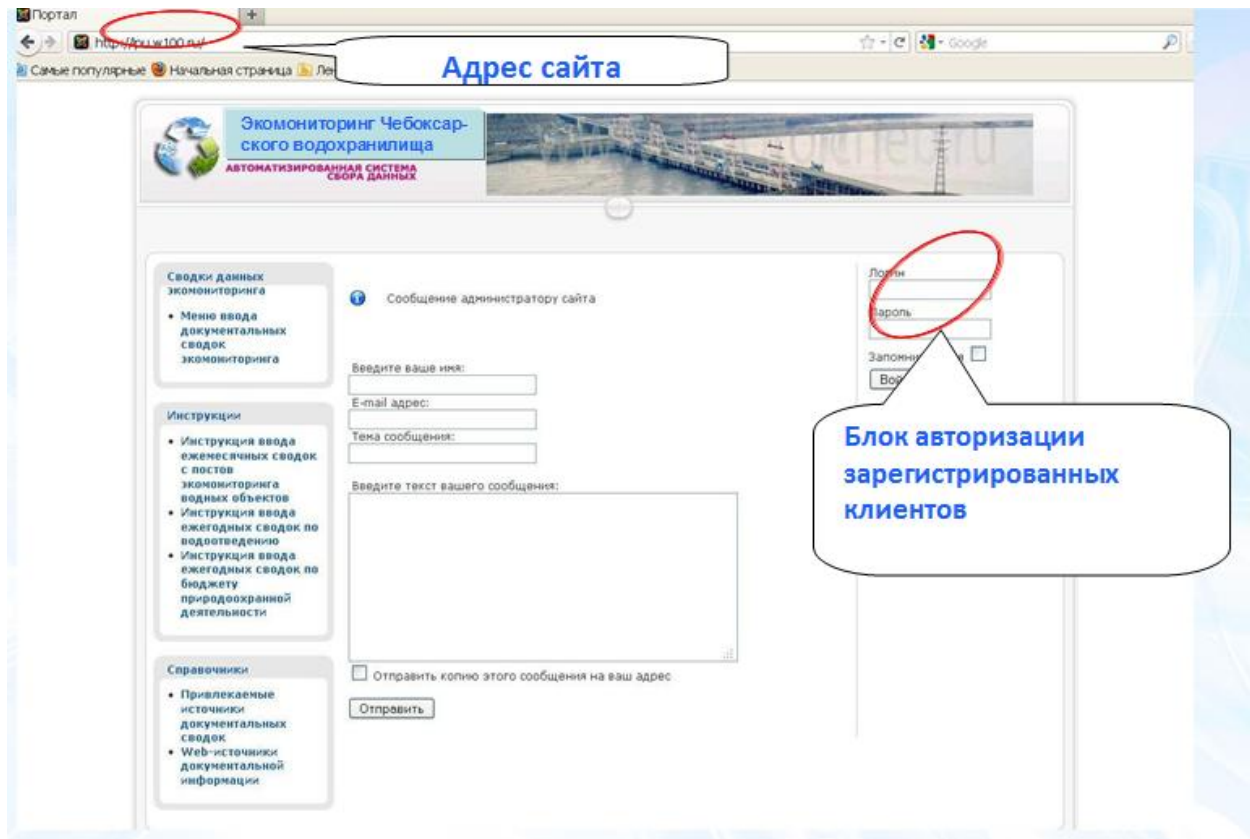


Рисунок 5.2 – Стартовая страница сайта-интегратора МИСМ ВО

Сайт предусматривает авторизацию источников информации. Источники информации заполняют анкету, предоставляемую администратором сайта. Анкета позволяет определить достоверность источника информации, его функциональное назначение, деятельность в области мониторинга водных объектов и контактные данные для осуществления информационного обмена. После чего администратор сайта авторизирует пользователей и определяет каждому источнику информации свой логин и пароль [148].

Все авторизованные пользователи заполняют формы предоставления данных на сайте-интеграторе и сохраняют их. Сайт-интегратор позволяет им заполнять данные по мере поступления сведений о состоянии водных объектов. Обязательным при заполнении является отметка даты измерения и ответственного за предоставленные данные. Далее пользователь может распечатать отчет непосредственно с сайта и хранить у себя на бумажном носителе.

Администратор сайта выгружает все полученные сведения в формате xml-сообщений в буферное хранилище данных. Выгрузка данных осуществляется в зависимости от

поставленных задач, например, с периодом, один раз в день, а в случае возникновения чрезвычайной экологической ситуации по мере поступления информации. В случае подключения к МИСМ ВО автоматических станций мониторинга, измеренные данные поступают сразу непосредственно в информационную систему минуя сайт-интегратор. Администратор сайта и ответственный пользователь МИСМ ВО могут быть как одним сотрудником, так и разными людьми.

Информация из буферного хранения данных импортируется в геоинформационное консолидированное хранилище данных (ГХД), стартовая страница которого представлена на рисунке 5.3.

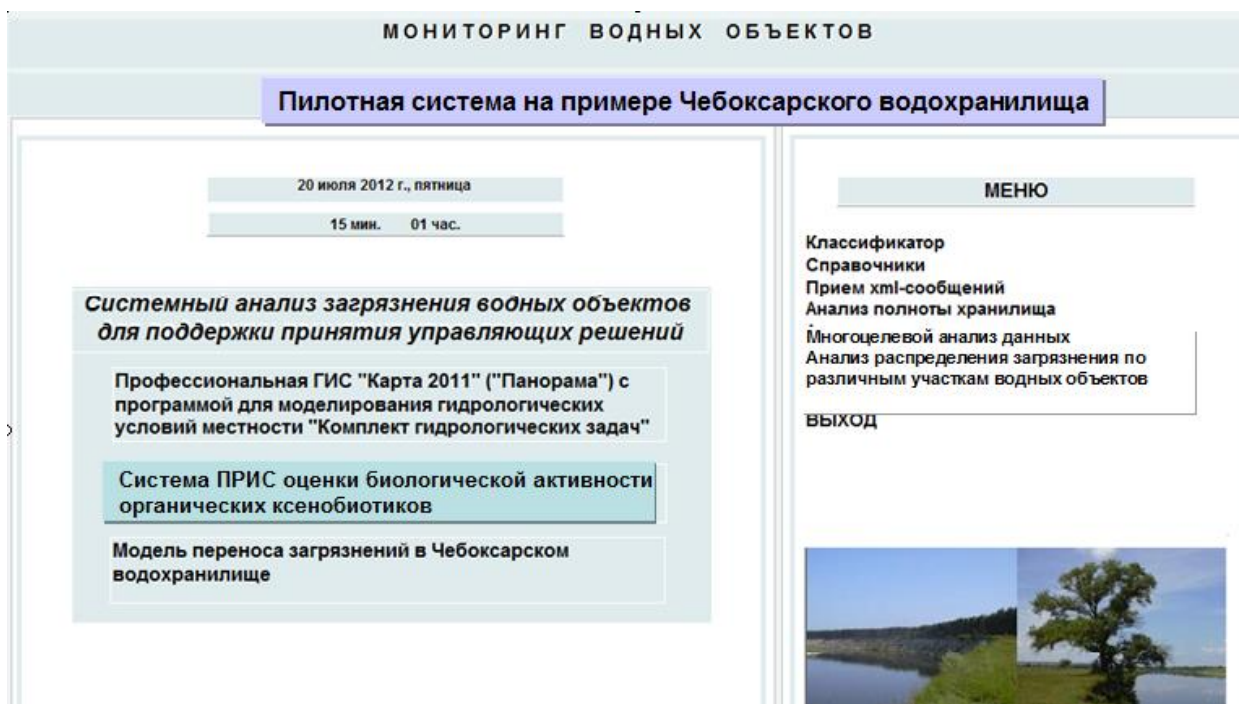


Рисунок 5.3 – Стартовая страница сайта-информатора (геоинформационное хранилище данных)

ГХД содержит 5 условных типов информации. К *постоянной информации* относятся сведения, которые не меняются либо меняются очень редко, например, нормативные значения ПДК. К этому типу относятся также пороги экстремальных показателей для идентификации ЧЭС и верификационные рамки для обработки данных. К *динамической информации* относятся сведения, которые периодически требуют редактирования и обновления, например сведения об источниках информации о состоянии водных объектов, о возможных источниках загрязнения и т.д. К *оперативной информации* относятся данные, получаемые постоянно, они могут редактироваться, обновляться, дополняться каждый день, по мере получения сведений и обработки их в МИСМ ВО. *Архивная информация* позволяет дополнить и более широко интерпретировать полученные результаты после обработки их в МИСМ ВО за счет хранящихся

в архиве официальных документов, включая различные отчеты, литературных данных и т.д. (см. подробнее рисунок 5.4).

К архивной базе данных примыкает, но пока не составляет с ней единое целое, справочная база данных по техническим средствам мониторинга водных объектов (см. подробнее об этой базе в главе 4).



Сокращения: ВО – водный объект, ГХД – геоинформационное хранилище данных, ПДК – предельно-допустимая концентрация, ЧЭС – чрезвычайная экологическая ситуация

Рисунок 5.4 – Информационно-сервисная инфраструктура МИСМ ВО [148]

Поступившие от сайта интегратора сведения проходят первичную обработку в ГХД. Данные физико-химического мониторинга сравниваются с ПДК. Результатом подобной обработки являются формирование предварительного отчета о качестве вод и выявление экстремальных превышений ПДК исходя из определенных заранее порогов экстремальных показателей, которые хранятся в ГХД.

Имеющийся банк данных по химическому загрязнению Чебоксарского водохранилища позволяет провести сравнительную оценку степени его загрязнения:

- ◆ с позиций риска загрязнения водного объекта одним химическим веществом или их группой;
- ◆ с позиций уточняющего анализа загрязнения на уровне Чебоксарского водохранилища и его участков, принадлежащих разным зонам антропогенной нагрузки, что, в принципе, может совпадать с административным районированием;
- ◆ с позиций вклада притоков в загрязнение Чебоксарского водохранилища.

При обнаружении превышений ПДК подключается блок реагирования в случае возникновения ЧЭС, формируются сообщения о ЧЭС и отправляются в соответствующие организации, список которых также определен заранее, но он может корректироваться исходя из конкретных ситуаций. При необходимости, по указанию оператора, задействуется модель переноса загрязняющих веществ, которая рассмотрена подробнее ниже.

Таким образом, предварительный отчет включает в себя полученные сведения о качестве вод, сравнение их с ПДК и ОДУ, а также дополняется построением прогнозных трендов изменения концентраций ХС. На этом этапе, по указанию оператора, сформированный отчет передается непосредственно эксперту для анализа полученных данных и разработки сценариев управляющих решений, направленных на минимизацию экологических рисков, либо данные предварительно обрабатываются, отображаются в геоинформационной системе мониторинга и после этого отправляются эксперту, либо переходит к дополнительному аналитическому этапу [148].

Дополнительный аналитический блок представляет собой 3 независимых, но взаимодополняющих инструментальных блока:

1) Поисково-расчетная информационная система (ПРИС) – поисковая часть, ориентированная на поиск сведений об опасности химических соединений по международным и национальным базам данных. Их примеры, а также результаты обработки данных с их использованием, полученные для Чебоксарского водохранилища, представлены выше в главе 2.

2) Поисково-расчетная информационная система (ПРИС) – расчетная часть: PASS, ориентированная на идентификацию и оценку биологической опасности обнаруженных индивидуальных углеводородов, хлорорганических соединений и др. (разработка Института биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича РАМН). Описание, а также результаты обработки данных с их использованием, полученные для Чебоксарского водохранилища, представлены выше в главе 2.

3) Модель переноса загрязнений на акватории ВО (разработка ИВП РАН, лаборатория внутриводоемных процессов, для которой нами была сформулирована задача, представлены все необходимые первичные данные) предназначена для прогноза переноса нефтепродуктов в толще воды в растворенном и эмульгированном состояниях [149].

Важной особенностью такого моделирования является то, что моделируется перенос взвешенных или растворенных в воде углеводородных компонентов нефти, а не гидрофобных легких фракций нефти на поверхности (нефтяных «сликов»). Такой аспект связан с тем, что взвешенная и растворенная в воде нефть не может быть блокирована боновыми заграждениями и распространяется водотоками. Кроме того, существует много методов оценки перемещения поверхностного слоя нефти на воде (визуальная, цифровая регистрация с берега, с судна, с

аэрокосмических средств) [150], в то время как перемещение растворенной и взвешенной в воде нефти может регистрироваться только отбором проб в различных точках по ходу потока, определять которые заранее достаточно трудно.

Для удобства использования модели администратором МИСМ ВО, при участии сотрудника ИВП РАН Филимоновой М.К., была создана пользовательская программная оболочка для численной модели переноса загрязнений «Pollution» («Загрязнение»). Она позволяет в течение 15 - 20 минут ввести данные по аварии, рассчитать распределение загрязнения и получить серию картосхем, показывающую распределение загрязнения в русле реки и траекторию их распространения в назначенные моменты времени в течение нескольких дней, а также получить временную серию графиков и отчетов в формате «Блокнот», показывающих загрязнение вод, примыкающих к определенным населённым пунктам в различные моменты времени. Показываемая программным комплексом «Pollution» анимация позволяет проследить распространение загрязнения в движении.

Скрин-шот программного комплекса «Pollution» модели переноса загрязняющих веществ Чебоксарского водохранилища с устьем р. Суры представлен на рисунке 5.5.

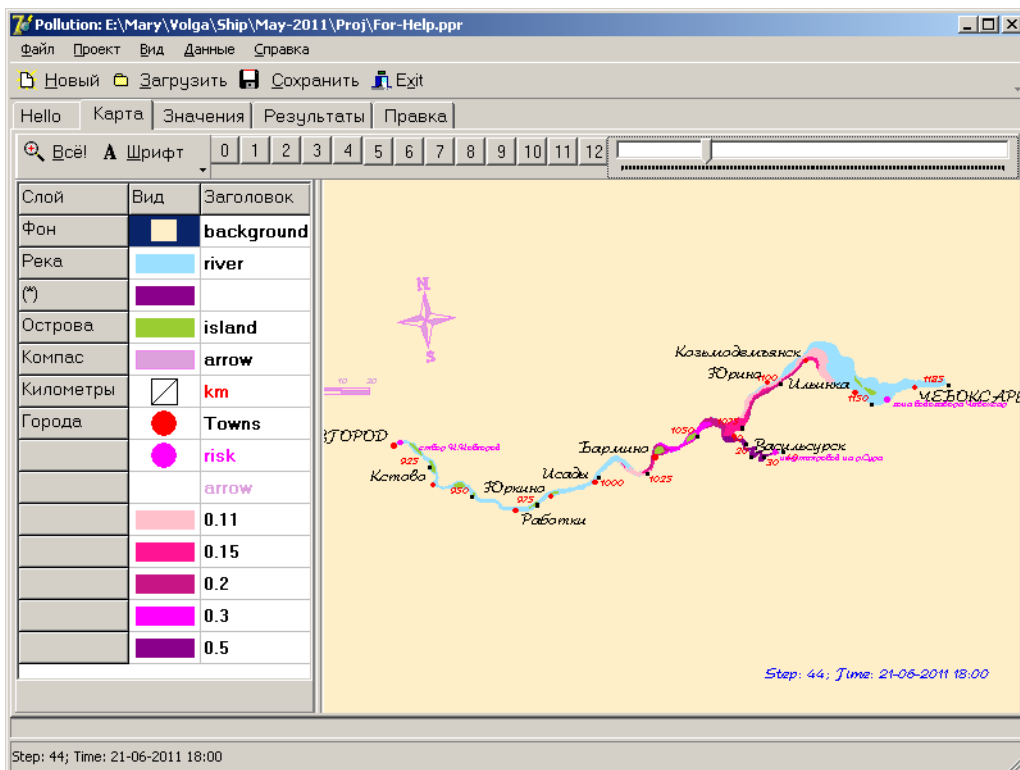


Рисунок 5.5 – 44ый кадр (5.5 суток). Загрязнение достигло устья Суры. Два разлива смешиваются, концентрации возрастают

Немаловажно также все же учитывать пятна загрязняющих веществ, распространяющихся по поверхности, так как они несут собой наибольшие объемы и концентрации загрязняющих веществ. Система мониторинга зон повышенного экологического риска нефтегенных

загрязнений Чебоксарского водохранилища должна включать и такие модели переноса загрязняющих веществ. В качестве такой модели, дополняющей МИСМ ВО, можно использовать, к примеру, модель SpillMod (для расчетов распространения разливов по открытой воде и при заданной ледовой обстановке, характеризующейся пространственным распределением льда различной сплоченности) и модель OilMARS (для расчетов распространения разливов и их взаимодействия со льдом в условиях изменяющейся ледовой обстановки) [151].

Эти модели нашли широкое применение в практическом моделировании разливов нефти при разработке планов ликвидации разливов нефти для нефтегазовых проектов, а также для моделирования и оценок риска разливов в основных морских бассейнах Российской Федерации [151, 152].

Все эти инструментальные блоки МИСМ ВО независимы, по указанию оператора, анализ полученных данных может быть остановлен после прохождения каждого этапа, последовательность прохождения по ним также определяется оператором. Их функциональной особенностью является то, что они могут являться отдельными подсистемами информационной подсистемы.

Итогом обработки данных в каждом из блоков является свой отчет. По указанию оператора, для визуализации и получения более полной картины о состоянии водных объектов, информация передается в обработку в геоинформационную систему (за исключением модели переноса загрязняющих веществ, в связи с тем что она изначально разработана на базе ГИС и в отчете выдает картографические сведения). В представленном алгоритме используется ГИС «Панорама» (разработка ЗАО КБ «Панорама») – универсальная ГИС, имеющая средства создания и редактирования электронных карт, выполнения различных измерений и расчетов, оверлейных операций, построения 3D моделей, обработки растровых данных, средства подготовки графических документов в электронном и печатном виде, а также инструментальные средства для работы с базами данных. ГИС «Панорама» включает комплекс гидрологических задач, предназначенный для моделирования водонаполнения бассейнов, построения зон затопления и осушения в виде матриц глубин. Также используется картографический сервис Google Maps.

Наряду с ГИС «Панорама» целесообразно рассмотреть использование открытого программного обеспечения. К основным преимуществам открытых ГИС относятся цена, большая свобода от разработчика, модульность, долгосрочный контроль ситуации [153]. К основным проблемам в применимости открытых ГИС можно отнести недостаточную функциональность и слабую техническую поддержку в целом.

Таким образом, все полученные сведения, предварительный отчет о качестве вод, сведения о ЧЭС в случае их возникновения, результаты обработки данных в дополнительном аналитическом блоке, сведения, представленные в структуре ГИС передаются эксперту, для аналитической обработки и разработки различных сценариев управляющих решений, направленных на минимизацию экологических рисков нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища.

Следует отметить важное значение на этом этапе базы данных об источниках нефтегенного воздействия на Чебоксарское водохранилище. Она позволяет эксперту выявить возможные потенциальные источники загрязнений благодаря тому, что база данных предполагает включение экологических паспортов источников загрязнения в пределах рассматриваемого региона, водного объекта, бассейна и т.д. Экологический паспорт, в свою очередь, включает в себя сведения о продукции производства источника загрязнения, структуре загрязняющих веществ, а также их возможного опасного воздействия.

Таким образом, предложенный алгоритм позволяет не только анализировать отдельные виды загрязнений, в нашем случае, нефтегенное, но и, в целом, при необходимости, текущее состояние водного объекта, прогнозировать его состояние в будущем, а также предоставлять необходимый объем информации для эффективного принятия управляющих решений.

Следует также отметить, что достоинством разработанной МИСМ ВО является универсальность её использования. Все аналитические блоки, включенные в сервис-ориентированную архитектуру, могут быть быстро перенастроены на любые другие водные объекты либо бассейны водных объектов. Исключение составляет модель переноса загрязняющих веществ, её разработка для отдельных водных объектов всегда индивидуальна, однако алгоритм действий при её создании не меняется.

5.5. Возможности использования МИСМ ВО

К достоинству МИСМ ВО относится также возможность оценки динамики многопрофильного антропогенного загрязнения Чебоксарского водохранилища. Она позволяет учитывать то, что объекты окружающей среды под воздействием внешних факторов подвержены существенным изменениям на относительно коротких интервалах времени, в том числе, возникновению чрезвычайных экологических ситуаций.

В целом, можно рассмотреть два направления использования МИСМ ВО:

А) Использование для целей мониторинга нефтегенных загрязнений на водных объектах (в совокупности с автоматическими станциями мониторинга как обязательным элементом системы мониторинга и другими источниками соответствующей информации):

1. в специализированных системах мониторинга водных объектов (ВО) в зонах экологического влияния добычи нефти и ее переработки (например, в зонах размещения предприятий нефтепереработки);

2. в специализированных системах мониторинга ВО, предназначенных для обнаружения нефтегенного загрязнения в зонах подводных переходов нефте- и продуктопроводов;

3. в специализированных системах мониторинга ВО в нефтяных и нефтепродуктовых терминалах морских и речных портов;

4. в специализированных системах мониторинга ВО, разворачиваемых в зонах крупномасштабных разливов нефти и нефтепродуктов.

Б) Использование для общего мониторинга ВО (в совокупности с различными источниками соответствующей информации):

5. в специализированных автономных системах мониторинга ВО, предназначенных для контроля качества вод в особых целях (например, в системе экологического мониторинга на территории Олимпийских игр);

6. в региональных системах мониторинга ВО, подведомственных региональным или муниципальным органам власти, если таковые системы имеются;

7. в системах государственного мониторинга ВО, реализуемых на уровне бассейнового водного управления (БВУ) как ориентированная на зоны высокого экологического риска подсистема автоматизированной системы сбора, обработки, анализа, хранения и выдачи информации о состоянии водных объектов, водных ресурсах, режиме, качестве и использовании вод по речным бассейнам, а при отсутствии такой автоматизированной системы, как ее эквивалент.

5.6. Пути развития МИСМ ВО

МИСМ ВО, в принципе, должна содействовать управлению самим процессом мониторинга и для этих целей должна включать следующую информацию:

- состав комплекса измерительных средств, сведения о сертификации и калибровке;
- состав программных средств (подсистем), используемых в МИСМ ВО, их краткая характеристика, информационное взаимодействие между подсистемами, настройка их для исследуемого водного объекта.
- маршруты движения конкретных наиболее важных (доминирующих) документов между подразделениями, рабочими местами или базами данных;
- содержание существующих архивов и баз данных (таблиц); состав, уровень ответственности, полномочий и квалификации важнейших сотрудников на рабочих местах; права доступа пользователей к различным данным, циркулирующим в МИСМ ВО;

- оценку эффективности функционирования подразделений и сотрудников, а также выявление проблем структурно-функциональной организации системы;
- описание сценариев работы МИСМ ВО для различных ситуаций.

При решении этих задач, а также при выборе соответствующих технологий для их решения, следует учитывать стремительное развитие информационных технологий.

Расширяющаяся потребность в своевременной систематизированной информатизации управления в различных прикладных областях стимулирует непрерывное совершенствование информационных технологий мониторинга.

Перспективное направление развития систем мониторинга водных объектов, в первую очередь, применительно к зонам высокого экологического риска, должно представлять собой переход на трехкомпонентную структуру, включающую системы раннего оповещения, быстрого реагирования и ситуационный центр, а система раннего оповещения представлена иерархической территориально-распределенной сетью стационарных и мобильных измерительных автоматических систем мониторинга.

Эффективным является также переход информационных технологий мониторинга водных объектов на grid-сетевую технологии класса «раннего оповещения и быстрого реагирования» с возможностью оперативного информационного взаимодействия и обмена сообщениями о контролируемых процессах. Она должна включать в себя два пути обмена информации: по особо опасным видам загрязнения, а также по возможным рискам для окружающей среды и для населения.

На геопортал должна быть возложена задача картографического обобщения данных оперативного мониторинга.

Следует также учесть такую особенность предлагаемых методологических принципов как их ориентация на облачную сервисную технологию с открытой архитектурой, что позволяет ситуационным центрам подписываться и отписываться от услуг управляющего облака, которое должно поддерживать автоматизированный режим электронного управления в условиях чрезвычайно больших объемов обрабатываемой информации и жестких ограничений на время принятия решений.

Выводы

При разработке информационной системы мониторинга водных объектов возникает задача объединения большого объема сведений об их состоянии от различных поставщиков информации. Применительно к мониторингу зон повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения Чебоксарского водохранилища такая информационная система должна обеспечивать взаимодействие с автоматическими станциями непрерывного контроля качества вод и обрабатывать полученные данные в оперативном режиме.

В системе мониторинга должны быть широко представлены информационные технологии, в т.ч. технологии сбора и первичной обработки данных, определения биологической активности по международным и национальным базам данных и на основе фундаментальной связи между структурой и активностью анализируемого вещества, моделирования переноса загрязнений, формирования прогнозных сценариев изменения качества вод для лиц, принимающих управляющие решения в области охраны, использования и восстановления водных ресурсов.

В неё также должны быть заложены аналитические инструменты, позволяющие формировать сводки данных, необходимые для системы принятия управленческих решений в режиме предаварийном, в период возникновения аварийного разлива нефти и в период ликвидации последствий разлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена по информационным источникам общая оценка качества вод Чебоксарского водохранилища, выявлены зоны повышенного экологического риска нефтегенного загрязнения водохранилища, выполнен анализ существующих систем мониторинга применительно к контролю нефтегенных загрязнений.

2. Выявлены приоритетные показатели нефтегенного загрязнения, а именно индивидуальные углеводороды и их химические группы, сумма хлорорганических соединений, а также типичные для нефти тяжелые металлы (ванадий и никель), радионуклиды и редкоземельные элементы; проведена оценка биологической активности некоторых из них.

3. Экспериментально промоделировано послойное распределение индивидуальных углеводородов в толще воды. Измерено послойное содержание углеводородов нефти и, соответственно, видов их биологической активности.

4. В качестве показателей идентификации источника нефтегенного загрязнения водного объекта, дополнительно к другим подходам к идентификации нефти при разливе, выбраны редкоземельные элементы, соотношение содержания которых способствует выявлению источника нефтегенного загрязнения в случае, если он неизвестен.

5. Разработаны технологические основы систем детектирования ранних нефтяных разливов с повышенной специфичностью такого опознавания за счет использования комплекса контактных и дистанционных средств наблюдения.

6. Создана специализированная справочно-информационная система поиска оптимальных измерительных средств мониторинга водных объектов.

7. Проведены испытания маломощных портативных флуоресцентных лидаров и доказана возможность их использования в рамках системы мониторинга качества вод Чебоксарского водохранилища, определены места их возможной установки.

8. Предложена схема наблюдения за качеством вод на Чебоксарском водохранилище применительно к зонам повышенного экологического риска, формируемого нефтегенным загрязнением.

9. Разработано информационное обеспечение системы мониторинга качества вод в зонах повышенного экологического риска экстремальных нефтегенных загрязнений.

10. Структура, алгоритм функционирования, а также практически все реализованные инструментальные блоки предложенной системы мониторинга качества вод могут быть использованы на других водных объектах различного типа.

Список литературы

1. Обоснование инвестиций завершения строительства Чебоксарского гидроузла 0272-ОИ. Этап 2. Том 2. Оценка воздействия на окружающую среду. ОАО «Инженерный центр энергетики Поволжья» РАО энергетики и электрификации «ЕЭС России» [Текст]. Самара, 2006 г. 497 с.
2. О подъеме уровня Чебоксарского водохранилища до проектного НПУ 68,0 м [Электронный ресурс] - <http://www.dront.ru/cheboksarskaya/about/>.
3. Кочеткова М. Ю. Особенности формирования и трансформации качества воды Горьковского и Чебоксарского водохранилища [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. геогр. наук. 25.00.27. Борок, 2009. 23 с.
4. Завершение разработки проектной документации «Строительство Чебоксарской ГЭС на р. Волге» в части, касающейся поднятия уровня Чебоксарского водохранилища до отметки НПУ 68,0м. Оценка воздействия на окружающую среду. Предварительный вариант материалов. Часть 1. Пояснительная записка. ОАО «Инженерный центр энергетики Поволжья». 2012. 419 с. [Электронный ресурс] - <http://www.ntc-volga.ru/files/ovos/Kniga%201%20chastj1.pdf>.
5. Обоснование инвестиций завершения строительства Чебоксарского гидроузла 0272-ОИ. Этап 2. Том 1. Общая пояснительная записка 0272-ПЗ. ОАО «Инженерный центр энергетики Поволжья» РАО энергетики и электрификации «ЕЭС России». Самара, 2006 г. 429 с. [Электронный ресурс] - <http://www.ntc-volga.ru/cat/51/>.
6. Обоснование инвестиций завершения строительства Чебоксарского гидроузла 0272-ОИ. Этап 1. Том 2. Оценка воздействия на окружающую среду. ОАО «Поволжская электроэнергетическая инжиниринговая компания «Волгаэнергопроект - Самара» РАО «ЕЭС России». [Текст] Самара, 2006 г. 356 с.
7. Семенов В. Ф., Егоров С. П. Составить карты экологической ситуации акватории Чебоксарского водохранилища в пределах Чувашской Республики [Текст] НТК «Экос», Казань-102, а/я 4, 1999. 124 с.
8. Никонорова И. В. Морфология и динамика берегов Чебоксарского и Куйбышевского водохранилищ (в пределах границ Чувашской Республики): [Текст] Дисс. канд. геогр. наук. Чебоксары, 1997. 137с.
9. Тихонов А. И., Тихонов В. П., Васильев А. В., Егоров С. П., Миронова Н. Е. Использование уран - изотопного метода для выявления активных участков глубинных разломов на Русской платформе и оценки их воздействия на экологическое состояние подземных вод // Уральский геофизический вестник. № 9, 2006г. С. 63-68.
10. Климат Нижегородской области [Электронный ресурс] - http://trasa.ru/region/nijegorodskaya_clim.html.
11. Климат Чувашской Республики [Электронный ресурс] - http://trasa.ru/region/chuvashiya_clim.html.
12. Предварительная оценка воздействия на окружающую среду. ОАО «Инженерный центр энергетики Поволжья». Самара. 2012. 75 с. [Электронный ресурс] - http://www.ntc-volga.ru/files/predv_ocenka_2.0.2.pdf.

13. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод [Электронный ресурс] - http://snipov.net/c_4819_snip_100780.html.
14. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году». 351 с. [Электронный ресурс] - <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/a76/gosdoklad2011.pdf>.
15. Доклад «Об экологической ситуации в Чувашской Республике в 2013 году»: Монография. Чебоксары, 2014. 79 с.
16. Кочеткова М. Ю. Особенности формирования и трансформации качества воды Горьковского и Чебоксарского водохранилища [Текст]: .дис. на соиск. учен. степ. канд. геогр. наук. 25.00.27. Борок, 2009. 125 с.
17. Плотины и развитие: новая методическая основа для принятия решений. Отчет Всемирной комиссии по плотинам.– М.: [Текст] Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2009 г. 200 с.
18. Формы миграции химических элементов в воде [Электронный ресурс] - <http://geoinfoed.ru/ekoland/272-formy-migracii-ximicheskix-elementov-v-vode.html>.
19. Р 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод [Электронный ресурс] - <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293792/4293792809.htm#i196943>.
20. Сводный отчет о результатах экспедиционных исследований поверхностных водных объектов Чувашской Республики, включая Чебоксарское водохранилище, проведенных в 1998, 2002, 2003 (два экспедиционных цикла), 2005 годах. М.: [Текст] ГЦВМ МПР РФ, ИВП РАН, 2005 г. - 522 с.
21. Лазарева Г. А.. Изменения экологического состояния Горьковского и Чебоксарского водохранилищ по многолетним данным гидробиологического мониторинга: [Текст] Дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16: Москва, 2005 282 с.
22. Минеева Н. М., Абрамова Н. Н., Андреева А. М. Динамика хлорофилла и АТФ в планктоне крупного равнинного водохранилища в период вспышки трофии// Вода: химия и экология. № 12. 2014. С. 26–34.
23. Литвинов А. С., Законнова А. В. Водный баланс, водообмен и режим уровня Чебоксарского водохранилища в первые годы заполнения// Водные ресурсы, 1986, №3, С. 69-76.
24. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды Чувашской Республики за 2008 г.» [Электронный ресурс] - http://gov.cap.ru/SiteMap.aspx?gov_id=4&id=137976.
25. Княжев В. В., Хмельницкий В. К. О предотвращении загрязнения территорий водосбора и водных объектов [Электронный ресурс] - <http://rudocs.exdat.com/docs/index-400189.html>.
26. Карягин Ф. А. Климатические изменения в Чувашии: причины и последствия// Бюллетень «Использование и охрана природных ресурсов в России», [Текст] 2004, №1. С. 136-143.
27. Приказ Минприроды России от 24.08.2011 № 703 «Об утверждении списка конкретных объектов хозяйственной и иной деятельности по территории Нижегородской области, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и подлежащих федеральному государственному экологическому контролю» [Электронный ресурс] - <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=EXP;n=583202>.

28. Приказ Минприроды России от 22.01.2014 № 22 «О внесении изменений в приказ Минприроды России от 24 августа 2011 № 703» по Нижегородской области [Электронный ресурс] - <http://www.mnr.gov.ru/activities/detail.php?ID=132299>.
29. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году» [Электронный ресурс] - <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1101>.
30. Приказ Минприроды России от 24.08.2011 № 701 «Об утверждении списка конкретных объектов хозяйственной и иной деятельности по территории Республики Марий Эл, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и подлежащих федеральному государственному экологическому контролю» [Электронный ресурс] - <http://www.mnr.gov.ru/activities/detail.php?ID=127501>.
31. Приказ от 15 ноября 2013 года N 519 «О внесении изменений в приказ Минприроды России от 24 августа 2011 года N 701» [Электронный ресурс] - <http://docs.cntd.ru/document/499065410>.
32. Приказ Минприроды России от 24.08.2011 № 682 «Об утверждении списка конкретных объектов хозяйственной и иной деятельности по территории Чувашской Республики - Чувашии, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и подлежащих федеральному государственному экологическому контролю» [Электронный ресурс] - <http://www.mnr.gov.ru/activities/detail.php?ID=127515>.
33. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 8 ноября 2013 г. N 489 «О внесении изменений в приказ Минприроды России от 24 августа 2011 г. N 682» [Электронный ресурс] – <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70407208/#ixzz3WTe3Nbg9>.
34. Водный транспорт [Электронный ресурс] - <http://www.cap.ru/HOME/71/URBAN/vodntransport4.5.3.htm>.
35. Волго-Балтийский водный путь [Электронный ресурс] - http://ru.wikipedia.org/wiki/%C2%EE%EB%E3%EE-%C1%E0%EB%F2%E8%E9%F1%EA%E8%E9_%E2%EE%E4%ED%FB%E9_%EF%F3%F2%FC.
36. Авандеева О. П., Баренбойм Г. М., Борисов В. М., Савека А. Ю., Степановская И. А., Христофоров О. Б. Разработка системы раннего обнаружения и мониторинга аварийных разливов нефти на водных объектах с учетом особенностей ее использования в арктической зоне//Инженерная экология. № 6. 2013. С. 30-47.
37. Нева [Электронный ресурс] - http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/78#cite_note-.D0.93.D1.80.D0.B8.D0.BD.D0.BF.D0.B8.D1.81_2-32.
38. Ерцев Г. Н., Баренбойм Г.М., Таскаев А. И. и др. Опыт ликвидации аварийных разливов нефти в Усинском районе Республики Коми. Материалы ликвидации проекта. - Сыктывкар: [Текст] ГУП «Комимелиоводхозпроект», 2000 – 182 с.
39. Соколов Ю. И. Вопросы безопасности транспортировки опасных грузов. Проблемы анализа риска, том 6, 2009, № 1. с. 38-74 [Электронный ресурс] - http://www.dex.ru/riskjournal/2009/2009_6_1/38-74.pdf.

40. 5 июня продолжились работы по ликвидации аварии в Усть-Кутском районе Иркутской области ... [Электронный ресурс] - <http://www.mnr.gov.ru/news/detail.php?ID=15435>.
41. Теплоход с баржей нефти затонул в Югре [Электронный ресурс] - <http://www.oilcapital.ru/industry/32357.html>.
42. Власти Свирска ввели режим ЧС из-за попадания нефти в Ангару [Электронный ресурс] - <http://ria.ru/danger/20120426/635557002.html#ixzz3E7vEto4H>.
43. Информация Штаба по ликвидации последствий попадания нефти в реку Колва [Электронный ресурс] - <http://gorodusinsk.ru/news/ekologiya/63455>.
44. Пучков В. А., Акимов В. А., Соколов Ю. И. Катастрофы и устойчивое развитие в условиях глобализации: Научно-популярное издание / МЧС России. М.: [Текст] ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2013, 328 с.
45. Карта-схема нефтепроводов АО «Транснефть – Прикамье» [Электронный ресурс] - <http://www.szmn.transneft.ru/ob-organizacii/map/>.
46. Карта-схема трубопроводов АО «Транснефть – Верхняя Волга» [Электронный ресурс] - <http://www.vvmn-nn.transneft.ru/about/shema/>.
47. Решение экологических задач на Ярославском нефтеперерабатывающем заводе им. Д. И. Менделеева [Электронный ресурс] - <http://npz-mendeleev.ru/ecology>.
48. Приказ МПР РФ от 6 февраля 2008 г. № 30 «Об утверждении форм и порядка представления сведений, полученных в результате наблюдений за водными объектами, заинтересованными федеральными органами исполнительной власти, собственниками водных объектов и водопользователями» [Электронный ресурс] - <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/12061083/#ixzz3WUOvKZNB>.
49. Схема структуры и функционального взаимодействия Верхнее-Волжского бассейнового управления применительно к Чебоксарскому водохранилищу [Электронный ресурс] - http://xn--90abab9f.xn--plai/upload/files/shema_2013.jpg.
50. Доклад «Состояние окружающей среды и природных ресурсов Нижегородской области в 2011 году» [Электронный ресурс] - <http://mineco-nn.ru/doklad-o-sostoyanii-okruzhayuschey-sredy-za-2011-god>.
51. Исмагилов Р. Р. Государственный мониторинг поверхностных водных объектов на территории Республики Марий Эл // Молодой ученый . 2012. №11. С. 129-130.
52. Орлов Д. С. Экология и охрана гидросферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие / Орлов Д. С, Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. - М.: [Текст] Высшая школа, 2012. – 167 с.
53. Мониторинг загрязнения окружающей среды [Электронный ресурс] - http://meteo21.ru/index.php?Itemid=23&id=14&option=com_content&view=article.
54. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. ИД «Форум». Москва. [Текст] 2009. 335 с.
55. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: Учеб. для студентов и аспирантов вузов по хим.-технол. специальностей / А. А. Абросимов: [Текст] Под ред. М. Ю. Доломатова, Э. Г. Теляшева. - М.: Химия, 2002. - 609 с.

56. Бродский Е. С. Масс-спектрометрический анализ в нефтепереработке и нефтехимии (Тематический обзор). - М.: [Текст] ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1980. - 56 с.
57. Бродский Е. С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти/ Сб. «Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов». М.: [Текст] Наука. 1985. С. 57-126.
58. Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Калинин Г. А., Мир-Кадырова Е. Я., Жильников В. Г. Определение состава тяжелых и остаточных нефтепродуктов с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Нефтехимия, 2014, т. 54, № 1, с. 29-37.
59. Хасанова К. И. Развитие технических средств и технологий очистки нефтепроводов от асфальтосмолпарафиновых отложений. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. Уфа: [Текст] Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2014. 177 с.
60. Рябов В. Д., Горгадзе Г. Н., Кошелев В. Н., Баренбойм Г. М. Некоторые аспекты химической трансформации нефти в воде // Наука и технология углеводородов. 2000. №4. С. 44-50.
61. Barenboim G., Saveka A. New Methodological Aspects of Assessment of Biological Hazard of Oil Spill // 35th AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response. Vancouver. Canada. June 5-7. 2012.
62. Немировская И. А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). – М.: [Текст] Научный мир, 2013. – 432 с.
63. Классификации нефтей [Электронный ресурс] - <http://www.svoruem.com/forum/5366.html>.
64. Химический состав и физические свойства нефти [Электронный ресурс] - <http://energetika.in.ua/ru/books/book-1/part-2/section-8/8-2/8-2-1>.
65. Никитин Е. Е. Нефтяное товароведение: учеб. пособие. СПб.: [Текст] СПбГИЭУ, 2008. 83 с.
66. ГОСТ 17.1.4.01 Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах [Электронный ресурс] - <http://docload.ru/Basesdoc/5/5167/index.htm>.
67. МУК 4.1.1013-01 Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде [Электронный ресурс] - <http://www.gosthelp.ru/text/MUK41101301Opredeleniemas.html>.
68. Баренбойм Г. М., Савека А. Ю., Рябов В. Д. Новые методические аспекты оценки биологической опасности разливов нефти// Вода: химия и экология. 2012. № 12. С. 50-60.
69. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» [Электронный ресурс] - <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/>.
70. Филимонов Д. А., Пороиков В. В. Прогноз спектров биологической активности органических соединений // Российский химический журнал, 2006, 50 (2), с. 66-75.
71. Poroikov V., Filimonov D. PASS: Prediction of Biological Activity Spectra for Substances // Predictive Toxicology, 2006. p.459-478.
72. Filimonov D. A., Poroikov V. V. Probabilistic approach in activity prediction // Chemoinformatics Approaches to Virtual Screening. Cambridge (UK): RSC Publishing, 2008. p. 182-216.

73. Поройков В. В., Дружиловский Д. С., Рудик А. В. и др. Веб-сервисы для прогнозирования биологической активности через интернет // Сборник материалов конгресса «Человек и лекарство» (тезисы докладов). – Москва, 23-27 апреля 2012 г. – М.: [Текст] ОАО «Щербинская типография», 2012. – С. 415.
74. Чиганова М. А. Влияние поступления ксенобиотиков на качество вод (на примере водных объектов – источников питьевого водоснабжения г. Москвы): [Текст] Дисс. ... канд. геогр. наук. М., 2013. - 231 с.
75. Баренбойм Г. М., Чиганова М. А., Березовская И. В. Особенности загрязнения поверхностных водных объектов компонентами лекарственных средств // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление, № 3, 2014, с. 131-141.
76. Авандеева О. П., Баренбойм Г. М., Борисов В. М., Савека А. Ю., Степановская И. А., Христофоров О.Б. Система оценки токсичности индивидуальных углеводов в контуре мониторинга аварийных разливов нефти на водных объектах//Датчики и Системы. № 12. 2013. С. 49-57.
77. Левченко Д. Н., Бергштейн Н. В., Николаева Н. М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: [Текст] Химия, 1985. 168 с.
78. Хлорорганические соединения [Электронный ресурс] - <http://www.cnsnhb.ru/AKDiL/0033a/base/k0160001.shtm>.
79. Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. - М.: [Текст] Химия, 1996. 319 с.
80. Груздев Г. С. Химическая защита растений. Под редакцией Г.С. Груздева - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Агропромиздат, 1987. - 415 с., цит. по [Электронный ресурс] http://www.pesticidy.ru/group_substances/organochlorines#lit_source_110.
81. Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию: Учеб. пособие. – СПб: Химиздат, 1999. 144 с., цит. по [Электронный ресурс] http://www.pesticidy.ru/group_substances/organochlorines#lit_source_110.
82. ГОСТ Р 52247-2004 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» [Электронный ресурс] - <http://www.gosthelp.ru/text/GOSTR522472004NeftMetodyo.html>.
83. Термин «нафта» [Электронный ресурс] - <http://kniganefiti.ru/word.asp?word=420>.
84. Джунусов Т. Г., Оспанов К. Т. Диффузионная модель движения взвешенных частиц в турбулентном потоке [Электронный ресурс] - <http://vestnik.kazntu.kz/files/newspapers/32/863/863.pdf>.
85. Боровков В. С., Маркова И. М., Курочкина В. А. Особенности перемещения и осаждения мелкодисперсной взвеси в водном потоке [Электронный ресурс] - <http://www.jurnal.org/articles/2012/stroi3.html>.
86. Яценко И. Г. Тяжелые нефти России, обогащенные токсоопасными металлами [Электронный ресурс] - http://sbras.mmc.nsu.ru/?el=3002&mmedia=BIN_DATA.
87. Ильин Л. А., Кириллов В. Ф., Коренков И. П. Радиационная безопасность и защита. Справочник. – М.: [Текст] Медицина, 1966. – 336 с.

88. Сапожников Ю. А., Алиев Р. А., Калмыков С. Н. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика. – М.: [Текст] БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
89. Исаев А. Г., Бабенко В. В., Казимиров А. С. и др. Минимальная детектируемая активность. Основные понятия и определения. – АНРИ, 2010, № 2(61), с. 15 – 20.
90. Номенклатура неорганической химии: Рекомендации ИЮПАК 2005 [Электронный ресурс] - http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf.
91. Твердохлебова Т. В., Усова Е. А. Экономическая глобализация и проблемы национальной и международной безопасности//Проблемы современной экономики, N 4 (40), 2011 [Электронный ресурс] - <http://www.m-economy.ru/art.php?nArtId=3796>.
92. Коссинс Д. Ноутбукам не хватает металлов // Наука в фокусе, сентябрь 2011, с. 42-48.
93. В Японии найдено месторождение редких металлов, использующихся в электронике [Электронный ресурс] - <http://www.gadgetblog.ru/7919/#more>.
94. Косынкин В. Д., Глебов В. А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики//Пленарный доклад на III Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, Россия, 4-8 октября 2010 г. [Электронный ресурс] - www.ntsrf.info/upload/My/sections/atom/redko.doc.
95. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area// Environmental Pollution. 2002. 117, № 3, p. 499-514.
96. Месторождения полезных ископаемых Томторское месторождение редкоземельных металлов [Электронный ресурс]- <http://www.catalogmineralov.ru/deposit/tomtorskoe/>.
97. Yoshinari S., Shimpei H., Naoki F. Cycling of rare earth elements in the atmosphere in central Tokyo//Journal of Environmental Monitoring. 2011. 13, № 12, p. 3420-3428.
98. Мобильный телефон ещё одна угроза экологии, 2011 [Электронный ресурс] - http://www.saveplanet.su/articles_88.html.
99. Электронные отходы захламляют планету и угрожают здоровью людей [Электронный ресурс] - <http://ecoportal.su/news.php?id=54112>.
100. Волох А. А., Горбунов А. В., Гундорина С. Ф., Ревич Б. А., Фронтасьева М. В., Пал Чен Сен. Производство фосфорных минеральных удобрений как источник загрязнения окружающей среды редкоземельными элементами. Препринт ОИЯИ, Дубна, P14-89-101.
101. Готтих Р. П., Винокуров С. Ф. Писоцкий Б. И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти//Доклады академии наук, 2009, том 425, № 2, с. 1-5.
102. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества, 2010 [Электронный ресурс] - <http://files.stroyinf.ru/Data1/9/9742/>.
103. Sheller F.E.C., Kalf D.F., Weltie L., Van Wezer A.P. Maximum Permissible Concentration and Negligible Concentration for Rare Earth Elements (REEs), June, 2000 [Электронный ресурс] - http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:15659&type=org&disposition=inline&ns_nc=1.

104. Химическая энциклопедия [Электронный ресурс] - http://enc-dic.com/enc_chemistry/Redkozemelne-jelement-3013.html.
105. Баренбойм Г. М., Авандеева О. П., Коркина Д. А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты)//Вода: Химия и Экология. № 5. 2014 г. С. 42-55.
106. Europium Oxide, ESPI metals company [Электронный ресурс] - <http://www.espimetals.com/index.php/msds/561-europium-oxide>.
107. Yttrium, База данных опасных веществ Hazardous Substances Data Bank (HSDB) [Электронный ресурс] - <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
108. Mogilevskaya O., Roshchina P. Toxicity of the oxides of rare-earth elements gadolinium and dysprosium// Poroshkovaya Metallurgiya, 1964 [Электронный ресурс] - <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBBF00773958#page-1>.
109. Neodymium, Water treatment solutions, Lenntech [Электронный ресурс] - <http://www.lenntech.com/periodic/elements/nd.htm>.
110. Zhang H., Feng J., Zhu W., Liu C., Xu S., Sao P., Wu D., Yang W., Gu J. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings: implications of blood biochemical indices in REE-high regions, South Jiangxi// Biological Trace Element Research, 2000 Jan, 73(1) p. 1-17 [Электронный ресурс] - <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10949964>.
111. Bastarache E. Rare Earth Compounds Toxicity// Digitalfire Hazards Database, [Электронный ресурс] - http://digitalfire.com/4sight/hazards/ceramic_hazard_rare_earth_compounds_toxicity_336.html.
112. Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry, München, 2006 [Электронный ресурс] - http://edoc.ub.uni-muenchen.de/5936/1/Redling_Kerstin.pdf.
113. Xiaoyong W., Qiang T., Liqing T., Lemei D. Bioconcentration of rare earth elements in CARP// Environmental Chemistry, 1991, 10(4): 37-43.
114. Фронтасьева М.В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни: обзор // Физика элементарных частиц и атомного ядра. - 2011. - Т. 42. - № 2. - Р. 637-718 [Электронный ресурс] - www1.jinr.ru/Реран/v-42-2/05_fron.pdf.
115. Зорькин Л. М. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР. - М, Недра, 1989. 385 с.
116. Калинин Е. П. Геохимическая специфика нефти и её природа (обзор)// Вестник. 2009. №1. С. 6-12.
117. Писоцкий Б. И., Готтих Р. П., Журавлев Д. З. Источники вещества и процессы формирования скоплений углеводородов в различных структурно-тектонических зонах ряда нефтегазоносных провинций на базе исследований геохимии малых элементов [Электронный ресурс] - http://oilgasjournal.ru/vol_9/pisotsky.pdf.
118. Соловов А. П., Архипов А. Я., Бугров В. А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: [Текст] Недра, 1990. 335 с.
119. Корж В. Д. Геохимия элементного состава гидросферы. - М.: [Текст] Наука, 1991. 243 с.
120. Баренбойм Г. М. Мониторинг нефтяных загрязнений // Экологическая энциклопедия: в 6 т. /Редкол: Данилов-Данильян В.И., Лосев К.С. и др. Т.4. М - П. -М.: ООО "Издательство "Энциклопедия", 2011. - с. 12-14.

121. Баренбойм, Г.М. Мониторинг// Экологическая энциклопедия: в 6 т. /Редкол: Данилов-Данильян В.И., Лосев К.С. и др. Т.4. М - П. -М.: ООО "Издательство "Энциклопедия", 2011. -с. 5-8.
122. Современный толковый словарь изд. «Большая Советская Энциклопедия», онлайн версия [Электронный ресурс] - <http://baldatop.com/dictionary/modernbse>.
123. ИСО 9000-1-94 Общее руководство качеством и стандарты по обеспечению качества [Электронный ресурс] - <http://files.stroyinf.ru/Data1/4/4993/>.
124. Баренбойм Г. М., Веницианов Е. В., Данилов-Данильян В. И., Степановская И. А. Некоторые научно-технологические проблемы проектирования, создания и функционирования систем мониторинга водных объектов. III. Развитие информационной системы экологического мониторинга водных объектов (продолжение) // Вода: химия и экология. 2009. № 11. С. 2-8.
125. Запевалов М. А., Мезенцев Б. М., Семенова И. В., Шаталов Э. В. Автоматические системы гидромониторинга // Методы оценки соответствия. 2013. №7. С. 28-34.
126. Патент 2499248 Российская Федерация, С1 МПК G01S17/00 (2006.01). Комплекс экологического мониторинга водных объектов/ Авторы и заявители: Абрамов О. И., Баренбойм Г. М., Борисов В. М., Данилов-Данильян В. И., Пелевин В. В., Христофоров О. Б. Опубл. 20/11/2013. Бюл. № 32.
127. Potter S., Buist I., Trudel K., Dickins D., Owens E.. Spill Response in the Arctic Offshore.D. Scholz (Editor). SEA Consulting Group, 2012. 157 p. [Электронный ресурс] - http://www.api.org/~media/Files/EHS/Clean_Water/Oil_Spill_Prevention/Spill-Response-in-the-Arctic-Offshore.ashx.
128. Barenboim, G., Borisov, V., Saveka, A., Avandeeva, O., Khristoforov, O., Stepanovskaya, I. Development of a system for the early detection and monitoring of oil spills on water bodies with a glance to its use in the Arctic zone // Proceedings of the 36th AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response, Canada, 2013, pp. 565-590.
129. Brown C. E. Laser Fluorosensors. In "Oil Spill Science and Technology: Prevention, Response, and Clean Up". M. Fingas (Editor), Elsevier, Burlington, MA, USA, 2011, pp. 171-182.
130. Babichenko S., Dudelzak A., Lapimaa J., et al. Locating water pollution and shore discharges in coastal zone and inland waters with FLS Lidar //EARSeL eProceedings 5/2006. pp. 32-41.
131. Babichenko S. Laser Remote Sensing of the European Marine Environment: LIF technology and Applications. In "Remote Sensing of the European Seas", V. Barale and M. (Editors), Springer, 2008, pp.189-204.
132. Анучин Е. Н., Зурабян А. З., Грачев И. А., Попов А. П. Оптический регистратор нефтяных пленок на взволнованной водной поверхности // Оптический журнал. 2005. Т. 72. №3. С.11-13.
133. Лазер увидит разливы нефти [Электронный ресурс] - http://old.spbvedomosti.ru/article.htm?id=10248337@SV_Articles.
134. Патент 2522821 Российская Федерация, С1 МПК G01S17/00 (2006.01). Система обнаружения и мониторинга загрязнений морского нефтегазового промысла/Авторы и заявители: Авандеева О. П., Баренбойм Г. М., Борисов В. М., Данилов-Данильян В. И., Савека А. Ю., Христофоров О. Б. Опубл. 20.07.2014. Бюл. № 20.

135. РД 52.24.309-2011 «Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши» [Электронный ресурс] - <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?base=EXP;n=542532;req=doc>.
136. Кореньков В. В. Распределенные вычисления и ГРИД-технологии [Электронный ресурс] - http://d-instruments.ru/2010/materials/Korenkov_Grid.pdf.
137. Отчет о НИР «Разработка системного проекта создания инфраструктуры пространственных данных Российской Федерации». ФГУП "Госцентр "ПРИРОДА". Москва, 2011 г. [Электронный ресурс] - http://mapservis.ru/docs/Sist_proekt_RIPD.pdf.
138. Концепция создания и развития инфраструктуры пространственных данных Российской Федерации. Одобрена распоряжением Правительства Российской Федерации от 21 августа 2006 г. № 1157-р. [Электронный ресурс] - <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/12049036/>.
139. Кошкарев А. В., Антипов А. Н., Батуев А. Р. и др. Геопорталы в составе инфраструктур пространственных данных: российские академические ресурсы и геосервисы. «География и природные ресурсы», 2008, № 1, с. 21–32.
140. Кулемин М. Мониторинг облачных инфраструктур [Электронный ресурс] - <http://samag.ru/archive/article/1216>.
141. Технология облачных сред [Электронный ресурс] - <http://bourabai.kz/mmt/cloud.htm>.
142. Облачные вычисления [Электронный ресурс] - <http://pro-spo.ru/cloud-technology/2509-2011-04-04-11-50-39>.
143. Калантаев П. А. Облачные технологии базы данных мониторинга природных явлений [Электронный ресурс] - <http://loi.sccc.ru/bdm/cc2011/4-1-Kalantaev%20P.A.pdf>.
144. Web-сайт Всемирного водного совета [Электронный ресурс] - <http://www.worldwatercouncil.org>.
145. Сервис-ориентированная архитектура [Электронный ресурс] - https://ru.wikipedia.org/wiki/%D1%E5%F0%E2%E8%F1-%EE%F0%E8%E5%ED%F2%E8%F0%EE%E2%E0%ED%ED%E0%FF_%E0%F0%F5%E8%F2%E5%EA%F2%F3%F0%E0.
146. Архитектуры, ориентированные на сервисы [Электронный ресурс] - <http://xmlhack.ru/texts/04/SOAvsWebservices/SOAvsWebservices.html>.
147. Степановская И. А., Авандеева О. П., Баренбойм Г. М. Web-технологии для мониторинга водных объектов // Методы оценки соответствия. № 3. 2012. с. 22-28.
148. Авандеева О. П., Баренбойм Г. М., Степановская И. А. Разработка системы информационного обеспечения экологического мониторинга водных объектов// Управление развитием крупномасштабных систем (MLSD'2012). Шестая международная конференция (1-3 окт.2012 г.), Москва [Текст]. – Труды: в 2 томах/общ. Ред.: С.Н. Васильев, А.Д.Цвиркун. – М.: ИПУ РАН, 2012. – Т. II. - С. 387 – 396.
149. Перекальский В. М., Абрамов Н. Н., Авандеева О. П. Моделирование динамики течения и массопереноса в речных системах // Вода и водные ресурсы: Системообразующие функции в природе и экономике: сб. науч. тр. / отв. ред. В.Г.Пряжинская. - Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012, с. 300-305.
150. Баренбойм Г.М. Автоматизированные системы раннего обнаружения и мониторинга аварийного разлива нефти. Основные научные и технологические принципы / Г.М. Баренбойм,

П.Ф. Шульженко, А.В.Галкин, Ю.М. Поляков. М.; Саров: [Текст] Российский федеральный ядерный центр – ВНИИ экспериментальной физики, 1998. 107 с.

151. Отчет о научно-исследовательской работе Моделирование поведения возможных разливов нефти при эксплуатации МЛСП «Приразломная» Оценка возможности ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с разливами нефти [Электронный ресурс] - http://www.greenpeace.org/russia/Global/russia/report/Arctic-oil/Gazprom/Arctic_oil_spills_modeling_rus_PRAVKA4-mini.pdf.

152. Становой В. В., Ашик И. М., Фильчук К. В. Оперативная модель распространения нефтяных загрязнений в арктических морях [Электронный ресурс] - neva.transtec-neva.ru/files/File/arctic/arctic6.doc.

153. Дубинин М. Ю., Рыков Д. А. Открытые настольные ГИС: обзор текущей ситуации. Информационный бюллетень ГИС-Ассоциации. 2009. 5 (72). С. 20-27.

Приложение 1

Некоторые информационные материалы по оценке возможного опасного действия различных веществ и оценка их легитимности в Российской Федерации

№ п/п	Тип и наименование основных информационных материалов (с их адресами в Интернете)	Ранг документа	Организации, подтверждающие правомерность использования			Примечание
			В России	В стране, не выпустившей названный документ	В международном масштабе	
1	2	3	4	5	6	7
Нормативные документы по ПДК:						
1.	Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01" 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест (http://www.mhhs.ru/biblio/SNIPS/Sanpiny/2.1.4.1074-01/2.1.4.1074-01.htm)	Национальный (Россия)	Министерство здравоохранения Российской Федерации, дата введения: 1 января 2002 г.	Отсутствует	Отсутствует	
2.	Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ГН 2.1.5.1315-03 (http://stroyoffis.ru/gn_gigienicesk/gn_2_1_5_1315_03/gn_2_1_5_1315_03.php)	Национальный (Россия)	Министерство здравоохранения Российской Федерации, дата введения: 15 июня 2003 г.	Отсутствует	Отсутствует	
3.	Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного назначения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (http://fish.gov.ru/lawbase/Documents/%D0%98%D0%B7%D0%B4%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5/100020a.pdf)	Национальный (Россия)	Федеральное агентство по рыболовству, дата введения 16 марта 2010 г.	Отсутствует	Отсутствует	

4.	Национальные основные правила по питьевой воде National Primary Drinking Water Regulations (http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html)	Национальный (США)	Отсутствует	The United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA)	Отсутствует	Дата введения: 2009 г.
5.	Национальные дополнительные правила по питьевой воде National Secondary Drinking Water Regulations (http://water.epa.gov/drink/contaminants/secondarystandards.cfm)	Национальный (США)	Отсутствует	U.S. EPA	Отсутствует	Дата введения: 2009 г.
Перечни приоритетных токсичных веществ:						
6.	Приоритетный список опасных веществ The Priority List of Hazardous Substances (http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html)	Национальный (США)	Отсутствует	The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)	Отсутствует	Дата введения: 2013 г. (обновляется раз в два года)
7.	Список приоритетных загрязняющих веществ List of priority pollutants (http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm)	Национальный (США)	Отсутствует	U.S. EPA	Отсутствует	Дата введения: 1982 г. (ориентир.)
8.	Перечень химических веществ, перечисленный в приложении III к Роттердамской конвенции Annex III of the Rotterdam Convention (http://www.pic.int/TheConvention/Chemicals/AnnexIIIChemicals/tabid/1132/language/en-US/Default.aspx)	Международный	Россия является участником Роттердамской конвенции	Действует в странах-участниках Роттердамской конвенции	Комитет по рассмотрению опасности химических веществ,	Принята в 1998 г. Дата введения: 2004 г.
9.	Перечень 12 исходных стойких органических загрязнителей (СОЗ) в рамках Стокгольмской конвенции The 12 initial POP under the Stockholm Convention (http://chm.pops.int/Convention/12POPs/tabid/296/language/en-US/Default.aspx)	Международный	Россия является страной-участницей Стокгольмской конвенции	Действует в странах-участниках Стокгольмской конвенции	Комитет по рассмотрению СОЗ (вспомогательный орган конвенции, Швейцария) Дата введения: 2004 г. (ориентировочно)	На 4-м совещании Конвенции в 2009 г. в перечень добавлено 9 химических веществ в качестве СОЗ

Сериальные справочники:						
10.	Руководство по безопасности здоровья Healthand Safety Guides IPCS - HSGs (http://www.inchem.org/pages/hsg.html)*	Международ- ный	Россия входит в состав стран- участников IPCS	Действует в странах- участниках IPCS	IPCS	
11.	Критерии оценки состояния окружающей среды Environmental Health Criteria - EHC (http://www.inchem.org/pages/ehc.html)*	Международ- ный	Россия входит в состав стран- участников IPCS	Действует в странах- участниках IPCS	IPCS	
12.	Документы по краткой международной химической оценке Concise International Chemical Assessment Documents - CICADs (http://www.inchem.org/pages/cicads.html)*	Международ- ный	Россия входит в состав стран- участников IPCS	Действует в странах- участниках IPCS	IPCS	
Регистры и специализированные базы данных:						
13.	Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ (http://www.rpohv.ru/online/)	Национальны й (Россия)	ФБУЗ «Росси йский регистр потенциально опасных химических и биологичес- ких веществ» Роспотребнад- зора России, дата введения: I кварт. 1993 г.	Отсутствует	Отсутствует	
14.	Международные карты химической безопасности The International Chemical Safety Cards – ICSCs (http://www.inchem.org/pages/icsc.html)	Международ- ный	Россия входит в состав стран- участников IPCS	Действует в странах- участниках IPCS	IPCS	Дата введения: 1998 г. (ориентир.)

15.	Список канцерогенов Международного агентства по изучению раковых заболеваний (IARC) и Национальной токсикологической программы США (NTP) IARC and NTP Carcinogen List (http://www.naturalrussia.com/pdfs/Carcinogenlist.pdf)	Международный	Россия является членом IARC	Действует в странах-участниках IARC	The International Agency for Research on Cancer of the World Health Organisation (IARC) and to a lesser extent, the US Government's Annual Report on Carcinogens from the National Toxicology Program (NTP)	Дата первоначального введения: 1994 г. (ориентировочно). Пополняется ежегодно
16.	Основы аналитической токсикологии с перечнем наиболее распространенных ядов Basic Analytical Toxicology (http://www.who.int/ipcs/publications/training_poisons/basic_analytical_tox/en/index.html)	Международный	Россия входит в состав стран-участников ВОЗ и IPCS	Действует в странах-участниках ВОЗ и IPCS	Всемирная организация здравоохранения	Дата введения: 1995 г.
17.	Портал по токсичным веществам Агентства по токсическим веществам и регистрации заболеваний США The Toxic Substances Portal of the Agency for Toxic Substances and Disease Registry US (http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp)	Национальный (США)	Отсутствует	ATSDR	Отсутствует	
18.	Рефераты и оценки канцерогенных рисков Международного агентства по изучению раковых заболеваний International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations (http://www.inchem.org/pages/iarc.html)	Международный	Россия является членом IARC	Действует в странах-участниках IARC	IARC	

19.	База данных Объединенного комитета экспертов по пищевым добавкам (JECFA): Монографии и оценки Joint Expert Committee on Food Additives: Monographs and Evaluations (http://www.inchem.org/pages/jecfa.html)	Международный	Россия входит в состав стран-участников IPCS	Действует в странах-участниках IPCS	IPCS	
20.	База данных совместного совещания по остаткам пестицидов Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) (http://www.inchem.org/pages/jmpr.html)	Международный	Россия входит в состав стран-участников IPCS	Действует в странах-участниках IPCS	IPCS	
21.	База данных документов о пестицидах Pesticide Documents (PDs) (http://www.inchem.org/pages/pds.html)	Международный	Россия входит в состав стран-участников IPCS	Действует в странах-участниках IPCS	IPCS	
22.	База данных информационных монографий по ядам Poisons Information Monographs (PIMs) (http://www.inchem.org/pages/pims.html)	Международный	Россия входит в состав стран-участников IPCS	Действует в странах-участниках IPCS	IPCS	
23.	Информационная скрининговая сеть данных для химических соединений, производимых в больших объемах Screening Information Data Set (SIDS) for High Production Volume Chemicals (http://www.inchem.org/pages/sids.html)	Международный	Россия входит в состав стран-участников IPCS	Действует в странах-участниках IPCS	IPCS	
24.	Электронный химический справочник Национального института стандартов и технологий США Chemistry WebBook of the National Institute of Standards and Technology (NIST) (http://webbook.nist.gov/chemistry/)	Национальный (США)	Отсутствует	NIST	Отсутствует	
25.	Химический справочник ChemExper ChemExper Chemical Directory (http://www.chemexper.com/)	Частный (Бельгия)	Отсутствует	ChemExper (Бельгия)	Отсутствует	Дата введения: 1998 г.

26.	Сравнительные токсикогеномические базы данных Comparative Toxicogenomics Database (CTD) (http://ctd.mdibl.org/)	Частный (США)	Отсутствует	Mount Desert Island Biological Laboratory (США)	Отсутствует	Дата введения: 2004 г.
27.	Лекарственные вещества в окружающей среде Pharmaceuticals in the Environment (http://products.coastalscience.noaa.gov/peiar/search.aspx)	Национальный (США)	Отсутствует	National Centers for Coastal Ocean Science	Отсутствует	
Примечание – сериальные справочники, отмеченные в таблице «*», издаются на бумажном носителе, а также представлены в свободном доступе в Интернете						

Оценка биологической активности некоторых индивидуальных углеводов

	Соединение	Базы
	н-алканы:	
1	C8	<p>Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При вдыхании Пуганица. Кашель. Головокружение. Сонливость. Головная боль. Затрудненное дыхание. Тошнота. Боль в горле. Потеря сознания. При попадании на кожу Сухая кожа. Покраснение кожи. При попадании в глаза Покраснение глаз. Боль в глазах. При проглатывании Тошнота</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вызывает раздражение кожи Очень токсичен для водных организмов с долгосрочными последствиями Может вызвать сонливость и головокружение Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ головокружение, головная боль. Раздражение верхних и нижних дыхательных путей. Угнетает ЦНС. Эритема, гиперемия, воспаление, и пигментация. Вызывает раздражение глаз, носа и горла.</p>
2	C9	<p>Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При вдыхании Кашель. Боль в горле. Сонливость. Головокружение. Атаксия Судороги. Потеря сознания. При попадании на кожу Сухая кожа. Покраснение кожи При попадании в глаза Покраснение При проглатывании Тошнота. Рвота. Опасность при аспирации!</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вреден при вдыхании Может вызвать сонливость и головокружение Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Вызывает раздражение кожи Может вызвать долгосрочные вредные последствия для водных организмов</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Образование небольшого отека в месте применения с образованием небольшого струпа LD50 Mouse iv 218 mg/kg</p>

3	C10	<p>Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При попадании на кожу Сухая кожа. Покраснение кожи При попадании в глаза Покраснение, боль</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи LD50 Oral 5000 mg/kg (Rat)</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Угнетение ЦНС.</p>
4	C11	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Прямая попадание в легкие парафинов с числом атомов углерода C6-C16 может вызвать химический пневмонит, отек легких и кровоизлияние. Вызывает раздражение глаз и кожи. Раздражает слизистые оболочки и верхние дыхательные пути. LD50 Mouse iv 517 mg/kg</p>
5	C12	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи LD50 Oral >2000 mg/kg (Rat)</p>
6	C13	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи LD50 Oral 5000 mg/kg (Rat)</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Токсикологические исследования показали, что C13 - C16 алканы, при попадании в легкие, являются удушающими веществами с похожим действием с C6-C10-, но приводят к смерти медленнее LD50 iv Mouse 1161 mg/kg</p>

7	C14	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи LD50 Oral 5000 mg/kg (Rat)</p>
8	C15	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Токсикологические исследования показали, что C13 - C16 алканы, при попадании в легкие, являются удушающими веществами с похожим действием с C6-C10-, но приводят к смерти медленнее LD50 iv Mouse 3493 mg/kg</p>
9	C16	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи</p>
10	C17	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Вызывает раздражение глаз, носа и горла. При вдыхании будет вызвать головокружение или потеря сознания. Анестетик. Жжение и покраснение кожи</p>
11	C18	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Повторное воздействие может вызвать сухость и растрескивание кожи</p>
12	C19	Информация не найдена
13	C20	<p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути</p>

		Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ вызывает легкое раздражение кожи и глаз. LD50 Rat oral greater than 10,000 mg/kg LD50 Rat oral >64 mL/kg
14	C21	Информация не найдена
15	C22	Информация не найдена
16	C23	Информация не найдена
17	C24	Информация не найдена
18	C25	Информация не найдена
19	C26	Информация не найдена
20	C27	Информация не найдена
21	C28	Информация не найдена
22	C29	Информация не найдена
23	C30	Информация не найдена
24	C31	Информация не найдена
25	C32	Информация не найдена
26	C33	Информация не найдена
27	C34	Информация не найдена
28	Пристан	Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вызывает раздражение кожи и сильное раздражение глаз
29	Фитан	Информация не найдена
30	1,2-Диметилциклогексан	Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вызывает раздражение кожи и сильное раздражение глаз
31	1-этил-3-метилциклогексан	Информация не найдена
32	1-этил-2-пропилциклогексан	Информация не найдена
33	n-Бутилциклогексан	Информация не найдена
34	2-бутил-1,1,3-триметилциклогексан	Информация не найдена
35	Декалин	Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При вдыхании Кашель. Боль в горле. Головная боль. Головокружение. Тошнота. Рвота. При попадании на кожу Покраснение. Боль. Ожоги кожи. При попадании в глаза Покраснение. Боль. Сильные глубокие ожоги. При проглатывании Тошнота. Рвота. Боль в животе. Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вызывает тяжелые ожоги кожи и повреждения глаз Токсичен при вдыхании Может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути Токсичный для водных организмов с долгосрочными последствиями

		<p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Вызывает дерматит и раздражение конъюнктивы. Раздражение кожи. Прямой контакт с легочной тканью (аспирации) вызовет отек легких, пневмония, кровоизлияния. Онемение, тошнота, головная боль и рвота. Приводит к повреждению почек. LD50 Rat oral 4.2 g/kg</p>
36	2-метилдекалин	Информация не найдена
37	1,2,4-Триметилбензол	<p>Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При вдыхании Пуганица. Кашель. Головокружение. Сонливость. Головная боль. Боль в горле. Рвота. При попадании на кожу Покраснение. Сухая кожа.. При попадании в глаза Покраснение. Боль. При проглатывании см. вдыхание</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вызывает раздражение кожи Вреден при вдыхании Токсичный для водных организмов с долгосрочными последствиями Вызывает серьезное раздражение глаз Может вызвать раздражение дыхательных путей LD50 Oral 3400 mg/kg (Rat)</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Угнетает ЦНС, раздражает дыхательные пути. Вызывает раздражение глаз, дыхательных путей и кожи. Хронический бронхит. LD50 Rat (male) oral 3550 mg/kg (3040-4130 mg/kg) LD50 Rat (female) oral 3280 mg/kg (2720-3960 mg/kg)</p>
38	1,3-Диэтилбензол	<p>Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01" 2.1.4.Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. ПДК 0,04 мг/л, класс опасности 4</p> <p>Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03 ПДК 0,04 мг/л, класс опасности 4</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Раздражает кожу, глаза</p>
39	1,2,3,4-тетраметилбензол	Информация не найдена
40	1-этил-2,4,5-триметилбензол	Информация не найдена

41	Нафталин	<p>Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01" 2.1.4.Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. ПДК 0,01 мг/л, класс опасности 4</p> <p>Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03 ПДК 0,01 мг/л, класс опасности 4</p> <p>The ATSDR 2013 Substance Priority List Входит в список</p> <p>Список приоритетных загрязняющих веществ EPA Входит в список</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Предположительно вызывает рак Очень токсичен для водных организмов с долгосрочными последствиями Вреден при проглатывании LD50 Oral 490 mg/kg (Rat)</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ гемоглобинурия, метгемоглобинемия, производство телец Гейнца, смерти, и / или ядерной желтухи. Периферическая невропатия и хроническая почечная недостаточность. Хроническое воздействие может вызвать некроз печени. Раздражение кожи, острый дерматит. Тошнота, рвота, и диарея. Подергивание мышц, судороги, снижение реакции на болевые стимулы, кома. LD50 Sprague Dawley rat oral 2.6 g/kg LD50 Male CD-1 mouse gavage 533 mg/kg LD50 Female CD-1 mouse gavage 710 mg/kg LD50 Male Sherman rat oral 2200 mg/kg LD50 Female Sherman rat oral 2400 mg/kg LD50 Mouse ip 150 mg/kg LD50 Mouse subcutaneous 969 mg/kg LD50 Mouse iv 100 mg/kg LD50 Rat oral 490 mg/kg</p>
42	2-метилнафталин	<p>Информация по ядам: монографии (Poisons Information Monographs (PIMs)) Гемолиз, некроз печени. Раздражение кожи, раздражение глаз, при вдыхании головная бол, спутанность сознания, тошнота, рвота и потливость. Дизурия, гематурия и острая гемолитическая реакция. Редко неврит зрительного нерва. После приема внутрь нафталин вызывает спазмы в животе с</p>

		<p>тошнотой, рвотой и диареей. Пациенты могут иметь головную боль, обильное потоотделение, вялость и путаницу сознания. При тяжелых отравлениях возможна кома с или без судорог. Раздражение мочевого пузыря приводит к дизурии. Летальная доза для взрослого человека может составлять 5-15 г. LD₅₀ для крыс при оральном введении 1760-2400 мг/кг.</p> <p>Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При вдыхании Головная боль. Слабость. Тошнота. Рвота. Потливость. Путаница. Желтуха. Темная моча. При проглатывании Боль в животе. Диарея. Судороги. Потеря сознания</p> <p>International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations Возможный канцероген для человека (группа 2B)</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Вызывает серьезное раздражение глаз Вызывает раздражение кожи Вреден при проглатывании Может вызвать раздражение дыхательных путей Токсичный для водных организмов с долгосрочными последствиями LD50 Oral 1630 mg/kg (Rat)</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ раздражение кожи и фотосенсибилизация кожи. Кашель. Покраснение глаз и / или боль. Раздражение кожи, глаз, слизистых оболочек и верхних дыхательных путей. Он также может вызвать головную боль, тошноту, рвоту, диарею, анемию, желтухи, эйфория, дерматит, нарушения зрения, судороги и коме. LD50 Rat oral 1630 mg/kg</p>
43	1-метилнафталин	<p>Международные карты химической безопасности – The International Chemical Safety Cards (ICSCs) При попадании на кожу Покраснение.. При попадании в глаза Покраснение. Боль.</p> <p>Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) Токсичный для водных организмов с долгосрочными последствиями Вреден при проглатывании LD50 Oral 1840 mg/kg (Rat)</p>

		<p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Раздражение кожи, глаз, слизистых оболочек и верхних дыхательных путей. Другие симптомы могут включать головную боль, тошноту, рвоту, диарею, анемию, желтуху, эйфория, дерматит, нарушением зрения, судороги и кома. Может также вызвать аллергическую реакцию на коже. LD50 Rat oral 1840 mg/kg</p>
44	1-Пропилнафталин	Информация не найдена
45	2,3,5-Триметилнафталин	Информация не найдена
46	Фенантрен	<p>International Agency for Research on Cancer (IARC) - Summaries & Evaluations Группа 3</p> <p>Hazardous Substances Data Bank (HSDB) – банк данных опасных веществ Может привести к фотосенсибилизации кожи. LD50 Mouse oral 700 mg/kg LD50 Mouse intravenous 56 mg/kg</p>
47	2-метилфенантрен	Информация не найдена

Таблица 3.6 - Виды известной активности и расчетного токсического действия некоторых индивидуальных соединений, обнаруженных в нефти нефтепровода Альметьевск-Горький

№ п/п	Соединение	Известная активность	Возможное токсическое действие
1.	Декан	токсическое эмбриотоксическое тератогенное раздражение кожи СУР1 субстрат СУР1А субстрат не мутагенное для сальмонеллы слабое раздражение кожи среднее раздражение глаз СУР1А1 субстрат слабое раздражение глаз сильное раздражение кожи среднее раздражение кожи СУР2 субстрат СУР2Е субстрат СУР2Е1 субстрат СУР2В субстрат СУР2В1 субстрат СУР2В6 субстрат	0,846 ингибитор тромбоцитопоза 0,767 рвотное 0,752 нейротоксическое 0,751 гипертермическое 0,748 гиперхолестеринемическое 0,701 депрессант 0,668 бронхоконстриктор 0,661 гипергликемическое 0,629 вызывающее судороги 0,605 среднее раздражение глаз
2.	Фитан	-	0,801 сильное раздражение кожи 0,783 среднее раздражение кожи 0,758 раздражающее действие на кожу 0,757 слабое раздражение кожи 0,756 слабое раздражение глаз 0,756 сильное раздражение глаз 0,652 гипертермическое 0,642 гиперхолестеринемическое 0,607 спазмогенное 0,547 сенсibilизация
3.	1,2-Диметилциклогексан	-	0,769 гиперхолестеринемическое 0,743 депрессант 0,723 ингибитор тромбоцитопоза 0,680 гипертермическое 0,662 нейротоксическое 0,659 гипергликемическое 0,656 рвотное 0,610 бронхоконстриктор 0,558 конвульсант 0,548 пируэтная желудочковая тахикардия

4.	1-этил-3-метилциклогексан		0,780 рвотное 0,734 гипертермическое 0,686 гиперхолестеринемическое 0,682 пируэтная желудочковая тахикардия 0,626 депрессант 0,623 аритмогенное 0,566 галлюциногенное 0,545 гипокалиемическое 0,538 продление QT интервала 0,513 наркотическое
5.	n-Бутилциклогексан	-	0,780 гипертермическое 0,731 гиперхолестеринемическое 0,665 рвотное 0,661 депрессант 0,543 пируэтная желудочковая тахикардия 0,541 галлюциногенное 0,540 гипергликемическое 0,535 судорожное 0,533 спазмогенное 0,502 гипертоническое
6.	Декалин	воздействие, раздражающее кожу не мутагенное для сальмонеллы слабое раздражение кожи	0,786 депрессант 0,778 гиперхолестеринемическое 0,763 ингибитор тромбоцитопоза 0,757 нейротоксическое 0,702 гипергликемическое 0,673 бронхоконстриктор 0,657 гипертермическое 0,656 рвотное 0,579 кардиотоксическое 0,565 пируэтная желудочковая тахикардия
7.	1,2,4-Триметилбензол	канцерогенное воздействие, раздражающее кожу канцерогенное для мышей канцерогенное для самок мышей канцерогенное для самцов мышей канцерогенное для крыс канцерогенное для самок крыс канцерогенное для самцов крыс слабое раздражение кожи среднее раздражение глаз слабое раздражение глаз среднее раздражение кожи	0,768 гиперхолестеринемическое 0,722 гипергликемическое 0,713 гипертермическое 0,696 ингибитор тромбоцитопоза 0,675 депрессант 0,630 рвотное 0,601 галлюциногенное 0,600 среднее раздражение глаз 0,586 бронхоконстриктор 0,551 канцерогенно для самок мышей

8.	1,2,3,4-тетраметил-бензол	воздействие, раздражающее кожу слабое раздражение кожи	0,791 гипертермическое 0,761 ингибитор тромбоцитопоза 0,761 гипергликемическое 0,755 гиперхолестеринемическое 0,667 депрессант 0,631 гепатоксическое 0,582 среднее раздражение глаз 0,632 рвотное 0,620 нейротоксическое 0,579 бронхоконстриктор
9.	Нафталин	токсическое эмбриотоксическое тератогенное канцерогенное воздействие, раздражающее кожу канцерогенное для мышей канцерогенное для самок мышей канцерогенное, группа 2В не мутагенное для сальмонеллы слабое раздражение кожи слабое раздражение глаз СYP2 субстрат СYP2Е субстрат СYP2Е1 субстрат СYP3А субстрата СYP2С субстрат СYP2С9 субстрат СYP2В субстрат СYP2В6 субстрат СYP3А5 субстрат СYP2С8 субстрат СYP2F1 субстрат СYP2F2 субстрат	0,817 ингибитор тромбоцитопоза 0,743 гиперхолестеринемическое 0,729 депрессант 0,722 гипергликемическое 0,722 нейротоксическое 0,680 гипертермическое 0,663 канцерогенное, группа 1 0,640 рвотное 0,631 канцерогенное, группа 2А 0,611 бронхоконстриктор
10.	Фенантрен	антипротозойное канцерогенное мутагенное антипротозойное (трипаносома) СYP1 субстрат СYP1А субстрат СYP1А2 субстрат мутагенное для сальмонеллы не мутагенное для сальмонеллы канцерогенное, группа 3 СYP1А1 субстрат СYP2 субстрат СYP2А субстрат СYP2А6 субстрат СYP2Е субстрат	0,768 ингибитор тромбоцитопоза 0,724 гиперхолестеринемическое 0,715 депрессант 0,710 канцерогенное, группа 1 0,707 канцерогенное, группа 2А 0,698 нейротоксическое 0,681 гипертермическое 0,676 гипергликемическое 0,628 рвотное 0,601 кардиотоксическое

		<p>СУР2Е1 субстрат СУР3А субстрат СУР3А4 субстрат СУР1В субстрат СУР1В1 субстрат СУР2С субстрат СУР2С9 субстрат СУР2В субстрат СУР2В6 субстрат СУР3А5 субстрата СУР2С8 субстрат ингибитор фосфорибозилтрансферазы гипоксантина СУР2С9-Cys144 субстрат</p>	
--	--	---	--

Методические аспекты определения содержания редкоземельных элементов в воде и донных отложениях

Известно несколько основных методов определения РЗЭ в разных средах, включая воду и донные отложения: атомно-эмиссионная (в т.ч., с индуктивно связанной плазмой) и атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и нейтронно-активационный анализ (см., например, метод «200.7 Микроэлементы в воде, твердых веществах, в том числе биологического происхождения, с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектрометрии», разработанный Агентством по охране окружающей среды США (US EPA) [1].

Известно также 3 международных стандарта ISO, которые частично охватывают и РЗЭ:

1. ISO 11885:2007 Качество воды. Определение содержания элементов методом атомной эмиссионной спектрометрии с применением индукционно связанной плазмы.
2. ISO 15586:2003 Качество воды. Определение микроэлементов методом атомной абсорбционной спектрометрии с применением графитовой печи.
3. ISO 17294-2:2003 Качество воды. Применение масс-спектрометрии индуцируемой плазмы (ICP-MS). Часть 2. Определение 62 элементов.

В связи с тем, что разные авторы рекомендуют примененные ими методы, в наших исследованиях были проведены сравнительные эксперименты с применением всех названных методов. В качестве лабораторий, в которых проводились аналитические исследования, были выбраны:

1. Аналитический сертификационный испытательный центр ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (АСИЦ ВИМС), Москва;
2. Испытательная лаборатория ООО «Аналит Продактс» - Генеральный дистрибьютор Shimadzu Europa GmbH (ИЛ «Аналит»), Санкт - Петербург;
3. Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), Дубна.

Рассмотрим подробнее методики, используемые названными организациями при анализе проб воды и донных отложений.

В АСИЦ ВИМС при определении РЗЭ в пробах воды из Чебоксарского водохранилища, отобранных в процессе наших работ, воде использовался масс-спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и/или атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AEA) по методикам НСАМ № 480-ХС «Определение элементного состава природных и питьевых вод методом ICP-MS» и ГОСТ Р 51309-99 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии» (в данном ГОСТ РЗЭ не упоминаются, но основные его положения могут быть использованы при определении содержания РЗЭ методами атомной спектроскопии).

Для реализации методики ICP-MS определения РЗЭ использовался ICP-MS Elan-6100 («Perkin Elmer», США), а для реализации ICP-AEA использовался спектрометр Optima-4300 DV («Perkin-Elmer», США). При определении РЗЭ в донных отложениях использовался ICP-MS по методике МП-24 (2-02) «Методика определения элементного состава почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа» и НСАМ 499-АЭС/МС «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений

атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами».

По данным ВИМС в качестве калибровочных стандартов применялись три полиэлементных стандартных раствора фирмы «High Purity Standarts» (США) ICP-MS-68A. Для анализа почв и донных отложений использовались близкие по происхождению и составу стандартные образцы СГХМ-2 (ГСО 3484-86) и СГХМ-4 (ГСО 3486-86), «Алюмосиликатные рыхлые отложения», ГЕОХИ СО РАН). Также использовался стандартный образец состава «ВМ» (Basalt Mellenbach, Германия) ОСО 303-00 с расширенным нормированным содержанием редкоземельных элементов.

Определяемые концентрации РЗЭ лежали по отдельным пробам в интервале от 0,61 до 0,0077 мкг/л для воды, от 0,31 для 64 мкг/г для донных отложений.

При непосредственном участии ИЛ «АНАЛИТ» было проанализировано несколько проб воды и донных отложений методами: ICP-AEA, атомно-абсорбционного анализа (ААА), рентгенофлуоресцентного анализа.

Для проведения анализа пробы методами ICP-AEA она концентрировалась выпариванием в связи с низким содержанием определяемых элементов. Пробу воды (место отбора пробы – канал им. Москва, Жостово) концентрировали в 150 раз, пробы воды (р. Сходня, р. Любосеевка, р. Клязьма) – в 100 раз. Анализ методами ICP-AEA проводили на приборе Shimadzu ICPE-9000 со стандартной системой ввода (мини-горелка, коаксиальный распылитель, камера циклонного типа) при аксиальном обзоре плазмы. Для калибровки использовали мультиэлементный стандартный раствор РЗЭ (государственный стандартный образец производства ООО «Ормет», г. Екатеринбург). Минимальное измеренное содержание РЗЭ в воде указанным методом составило 8×10^{-7} мг/л.

Определение содержания РЗЭ в воде методами ААА проводилось в восстановительном пламени $C_2H_2-N_2O$ в присутствии ионизационного буфера (0,2% KCl) и спектрохимического буфера (NH_4ClO_4). Проба концентрировалась в 150 раз.

Пределы обнаружения РЗЭ в воде указанным методом составили порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/л. С учетом концентрирования содержание редкоземельных элементов в пробах воды оказалось ниже пределов обнаружения данных элементов методом ААА.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью последовательного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu XRF-1800. Для анализа пробу предварительно концентрировали упариванием в 150 раз. Пределы обнаружения РЗЭ составили 10^{-2} мг/л, что существенно выше содержаний РЗЭ в пробах.

Определение содержания РЗЭ в донных отложениях проводили в лаборатории АНАЛИТ методом ICP-AEA на приборе Shimadzu ICPE-9000 в аксиальном режиме с использованием стандартной системы ввода пробы. Калибровочные зависимости строили по растворам, приготовленным из мультиэлементного стандарта и одноэлементных стандартных растворов металлов. Минимальное измеренное содержание РЗЭ в воде указанным методом составило 0,092 мкг/г.

Возможности нейтронно-активационного анализа (НАА) рассматривались нами по данным анализа проб донных отложений (Чебоксарское водохранилище), выполненного в 2005 г. Это рассмотрение показало, что НАА представляет собой высокочувствительный и точный метод как для качественного, так и количественного определения РЗЭ особенно при низких концентрациях. Методами НАА в названных экспериментах были определены

концентрации РЗЭ в диапазоне от 0,068 до 8,03 мкг/г (более подробные результаты представлены ниже).

Этот вывод подтверждается литературными данными [2]. Сравнительные преимущества и недостатки методов NAA и ICP-MS представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные преимущества и недостатки методов NAA и ICP-MS

Преимущества	Недостатки
Нейтронно-активационный анализ (NAA)	
Высокая чувствительность Отсутствие влияния других компонентов в пробе Сравнительно небольшая пробоподготовка Анализ без разрушения Мультиэлементный анализ Идентификация двумя взаимно независимыми параметрами: а) энергия излучения радионуклида б) период полураспада радионуклида	Необходимость доступа к ядерному реактору Длительный анализ (особенно для радиохимического NAA) Высокие затраты Радиоактивность Требуется много времени и усилий
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP - MS):	
Высокая чувствительность Высокая производительность Информация об изотопном составе	Недостатки пробоподготовки: - опасность загрязнения - неполное извлечение - потеря анализируемого материала при матричных помехах

При определении лантаноидов в различных по составу и агрегатному состоянию объектах широкое применение нашли также оптические и, главным образом, фотометрические методы, так как они сочетают в себе высокую точность и чувствительность. Для определения малых количеств лантаноидов в водных растворах в присутствии урана (VI) предлагается использовать метод фотометрического титрования. Этот метод характеризуется большей чувствительностью по сравнению с классическим вариантом титрования [3].

Литература:

1. Method 200.7 Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. January 2001 [Электронный ресурс] - http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2008_11_25_methods_method_biological_200_7-bio.pdf.
2. Rare earth elements in agriculture with emphasis on animal husbandry, München, 2006 [Электронный ресурс] - http://edoc.ub.uni-muenchen.de/5936/1/Redling_Kerstin.pdf.
3. Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П., Святкина С.В., Кулешова Н.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава $\text{Ln}(\text{AsUO}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2008, № 2, с.54–61 [Электронный ресурс]– http://www.unn.ru/pages/issues/vestnik/99999999_West_2008_2/7.pdf.