

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ ПРИ МНОГОМЕРНОМ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

С.В. Гаврилов, Б.И. Сарапульцев, В.А. Бочарников

Представлены оригинальные результаты исследования качества воды с применением ЯМР-спектроскопии и методов многомерного анализа унифицированных параметров природно-технических систем на примере контрастных по геоэкологическому статусу озер Южного Урала.

Техногенный фактор в формировании химического состава и биологического разнообразия водных экосистем становится по значимости в один ряд с природными геохимическими и биологическими процессами. Кроме того, не вызывает сомнения, что адекватное решение подобной задачи возможно только на основе анализа массива геоэкологических данных по максимально доступному количеству унифицированных параметров тестируемых водных экосистем с применением методов многомерной статистики и метода ЯМР-релаксации воды природных водоемов [3-5].

По данным работы [1] определены принятые в геоэкологии [2] классы качества воды в природно-технических системах (ПТС) (табл. 1).

Таблица 1

Классы качества воды и химические параметры ПТС

Водные объекты	O ₂ , мг/л	БПК ₅ , мгO ₂ /л	NH ₄ , мг/л
Оз. Смолино	4* (7,96)	2 (1,78)	3 (0,31)
Оз. Первое	4 (7,86)	3 (2,58)	3 (0,19)
Вдхр. Шершни	3 (9,50)	3 (2,47)	4 (0,44)
Оз. Тургояк	1 (12,18)	2 (1,28)	3 (0,13)
Оз. Миассово	1 (13,71)	2 (1,19)	2 (0,27)
Оз. Увильды	1 (12,08)	1 (0,85)	2 (0,18)

* 1 – очень чистые; 2 – чистые; 3 – умеренно загрязненные; 4 – грязные.

Из табл. 1 видно, что согласно классификации качества воды озера Смолино и Первое следует отнести к водоемам с низким уровнем геоэкологического состояния и умеренным уровнем загрязнения, в отличие от озер Увильды, Б. Миассово и Тургояк с высоким геоэкологическим статусом и относящихся к классу «чистые». Вдхр. Шершни занимает промежуточное положение.

При анализе независимой выборки экологических данных об озерах Южного Урала мы столкнулись с проблемой отсутствия в официальной отчетной документации (Рабочих документах Госкомгидромета) прецизионных методов экспресс-анализа биоорганических соединений в водных экосистемах (например, определение БПК₅-20 требует от 5 до 20 суток). Наиболее перспективным направлением исследования оказался использованный нами метод ЯМР-спектроскопии образцов воды ПТС, в частности метод ЯМР-релаксации.

Время релаксации T_1 позволяет определить, какие изменения произошли с пробой, или чем отличается одна проба от другой. Так, химически чистая вода имеет время релаксации 1,501 секунды. На показатель времени релаксации влияют все возможные парамагнетики органической природы (органические и биоорганические вещества).

Из табл. 2 видно, что результаты ЯМР-релаксации позволяют достоверно оценить уровень биоорганических соединений в пробах воды каждого из тестируемых ПТС.

Сигнал ЯМР-релаксации достоверно ниже ($p < 0,001$) у озер с высоким геоэкологическим статусом (оз. Увильды, оз. Тургояк, оз. Б. Миассово) по сравнению с объектами, загрязненными в результате интенсивного техногенного использования, (оз. Смолино и оз. Первое), а также вдхр. Шершни, являющегося источником питьевой воды г. Челябинска.

Таблица 2

Результаты ЯМР-релаксации проб воды
контрастных по геоэкологическому статусу ПТС Южного Урала, с

ПТС водоемов	оз. Смолино	оз. Первое	вдхр. Шершни	Оз. Б.Миассово	Оз. Турго-як	Оз. Увильды
Проба 1	1,917	1,857	1,835	1,697	1,735	1,688
Проба 2	1,987	1,924	1,869	1,850	1,669	1,700
Проба 3	1,968	1,838	1,840	1,640	1,635	1,689
Проба 4	1,933	1,876	1,812	1,555	1,702	1,599
Проба 5	1,947	1,864	1,823	1,690	1,700	1,600
Проба 6	1,954	1,874	1,827	1,698	1,705	1,600
Проба 7	1,944	1,870	1,828	1,699	1,699	1,628
Проба 8	1,956	1,875	1,811	1,694	1,698	1,677
Проба 9	1,951	1,874	1,820	1,694	1,702	1,688
Проба 10	1,950	1,869	1,818	1,690	1,709	1,701
$\bar{X} \pm m$	1,950±0,006	1,872±0,007	1,828±0,005	1,691±0,022	1,695±0,008	1,690±0,014

Поскольку данные по ЯМР-релаксации биоорганических соединений в ПТС были получены впервые, представляло интерес провести корреляционный анализ между этими параметрами и унифицированными данными, представленными филиалами Госкомгидромета по Челябинской области (табл. 3).

Таблица 3

Корреляционная зависимость между показателями ЯМР-релаксации
и унифицированными данными Госкомгидромета

Параметр	Прозр.	pH	O ₂	Мин	Cl	SO ₄	CO ₃	NH ₄	NO ₃	NO ₂	R _{мин}	R _{общ}
ЯМР	-0,59	0,52	-0,70	0,76	0,68	0,71	0,74	0,38	0,49	-0,1	0,24	0,32

Параметр	СПАВ	Нефт.прод	БПК ₅	Фитомас	Fe	Cu	Zn	Si	Cr
ЯМР	-0,43	-0,03	0,56	0,76	-0,2	0,18	-0,43	-0,68	-0,48

При анализе табл. 3 четко выделяется отрицательная корреляционная зависимость с концентрацией O₂, а так же положительные корреляционные связи с минерализацией, концентрацией сульфат-ионов, бикарбонатов и биологической фитомассой водоемов. Подобные корреляционные связи однозначно свидетельствуют об адекватности метода ЯМР-релаксации для оценки геоэкологического статуса озер.

ЯМР-спектроскопия позволяет оценить содержание биоорганических соединений в природных водоемах, однако метод имеет существенный недостаток, поскольку нуждается в наличии дорогостоящего оборудования и предъявляет исключительно высокие требования к уровню профессиональной подготовленности персонала.

Для объективной оценки контрастных по геоэкологическому статусу ПТС Южного Урала по компьютерной программе «Статистика-6.0» были рассчитаны весовые коэффициенты для каждого тестируемого параметра, позволяющие оптимальным образом разделить контрастные группы водоемов и количественно оценить многомерную дискриминантную функцию в виде:

$$DF(x_i) = k_1x_1 + k_2x_2 + \dots + k_{14}x_{14},$$

где k_1, \dots, k_{14} - коэффициенты дискриминантной функции, а x_1, \dots, x_{14} - экспериментальные значения параметров из табл. 1. Результаты расчетов коэффициентов дискриминантной функции представлены в табл. 4.

Коэффициенты дискриминантной функции для основных параметров контрастных по геоэкологическому статусу ПТС Южного Урала

Параметры	pH	O ₂	NH ₄	NO ₃	NO ₂	P мин	P общ
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7
DF(x)	3,068	1,256	-2,565	-3,264	3,942	4,266	-6,341

Параметры	СПАВ	Нефте-прод.	БПК ₅	Биомасса	Si	Cr	ЯМР
№ п/п	8	9	10	11	12	13	14
DF(x)	-3,923	-6,402	-1,439	-1,436	-3,225	-4,00	1,680

В случае исследованной нами модели контрастных по геоэкологическому статусу ПТС Южного Урала получены следующие значения дискриминантной функции:

1. оз. Первое – $DF(x_i) = 1,15$ (умеренно загрязненное – III класс)
2. оз. Смолино – $DF(x_i) = 1,79$ (умеренно загрязненное – III класс)
3. оз. Тургояк – $DF(x_i) = 11,62$ (чистое – II класс)
4. оз. Б. Миассово – $DF(x_i) = 12,30$ (чистое – II класс)
5. оз. Увильды – $DF(x_i) = 12,81$ (чистое – II класс)

При анализе значений дискриминантной функции видно, что различие между контрастными по геоэкологическому статусу ПТС достигают 10-тикратных величин.

Полученные в настоящей работе результаты многомерного дискриминантного анализа качества воды с использованием ЯМР-спектроскопии биоорганических соединений открывают принципиально новые возможности для качественной и количественной оценки ПТС.

Литература

1. Гаврилов С.В., Сарапульцев Б.И., Бочарников В.А. Многомерная оценка геоэкологического состояния озер с использованием метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса // Тр. Третьей Всеросс.научн.-практич. конф. «Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии». - Челябинск: Изд-во ЗАО «Челябинская межрайонная типография». - 2006. - С. 239-243.
2. Дмитриев В.В., Фрумин Г.Т. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем. - СПб.: Наука. - 2004. - 294 с
3. Гаврилов С.В., Сарапульцев Б.И. Европейский стандарт паспортизации озерных экосистем (Геохимический анализ) // Тр. Второй Всеросс. научно-практич. конф. «Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии». - Челябинск: Изд-во ЗАО «Челябинская межрайонная типография». - 2003 - С. 150-154.
4. Гаврилов С.В., Сарапульцев Б.И. Перспективы применения спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в экологических исследованиях // В кн.: Безопасность жизнедеятельности. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. - С. 177-180.
5. Гаврилов С.В., Сарапульцев Б.И. ЯМР-спектроскопия при мониторинге качества воды озерных экосистем Южного Урала // Экология Риск. Безопасность: Тр. регион, научно-практич. конф., посвященной 10-летию КГУ и 30-летию кафедры «Экология и безопасность жизнедеятельности». - Курган, 2005. - С. 37-38.

Поступила в редакцию 30 сентября 2006 г.