

№ 1

ISSN 2541-9811
(online)

**ИЮНЬ
2021**

Российская академия наук



Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 5 № 1 июнь 2021

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года

Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Роцин Александр Викторович

– профессор, доктор технических наук, почетный химик РФ, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович

– доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

– доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Даниелян Карине Суреновна

– кандидат биологических наук, доктор географических наук, профессор, секретарь Национального совета по устойчивому развитию при Правительстве Республики Армения, председатель Ассоциации по устойчивому человеческому развитию, Ереван, Республика Армения

Колесников Владимир Александрович

– доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

- Кондратьев Владимир Борисович – доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия
- Кнез Желько (Željko Knez) – доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
- Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
- Мустафина Вера Владиленовна – директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы, Республика Казахстан
- Петросян Валерий Самсонович – доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
- Печенюк Олег Викторович – доктор делового администрирования (DBA), директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
- Сперанская Ольга Александровна – кандидат физико-математических наук, Руководитель Центра «Эко-Согласие» некоммерческая общественная организация, Москва, Россия
- Стороженко Павел Аркадьевич – академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
- Сычик Сергей Иванович – кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
- Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste) – действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
- Тихомирова Елена Ивановна – доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
- Усин Валерий Викторович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
- Чая Кристина (Krystyna Czaja) – профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополе, Польша

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
- Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия
- Лобанов Антон Валерьевич – профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
- Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Трегер Юрий Анисимович	– доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна	– ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Новикова Анастасия Владимировна	– редактор, переводчик, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Тихонов Игорь Петрович	– координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Эпинатьев Игорь Даниилович	– редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Дюбанов Михаил Викторович	– секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:
 119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-
 71-18; E-mail: info@chemsafety.ru, сайт:
<http://chemsafety.ru>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 5, № 1, июнь 2021

Моделирование химических и экологических процессов

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ. СТАТЬЯ 2. МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.К. Гореленков, Д.А. Мельников

8

Технологии ликвидации источников химической опасности

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)

О.Д. Линников, И.В. Родина

37

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПОЧВЕ

Н.А. Ибадов, М.А. Самадов, С.Ш. Маммадзаде, Ф.Ю. Гумбатов, М.А. Курбанов

50

АНАЛИЗ ТОКСИЧНОСТИ И ДЕТОКСИКАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

А.В. Игнатенко

64

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТАБИЛЬНОГО СУБМИКРОННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА(II) И КАДМИЯ(II)

Р.Р. Ильясова, И.А. Массалимов, А.Г. Мустафин

81

О ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВЫЖИГАНИЯ ГЕКСОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ АРТИЛЛЕРИЙСКИХ СНАРЯДОВ. ОБЗОР

В.Ю. Мелешко, Г.Я. Павловец, А.М. Червякова

95

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Ю.В. Берестнева, А.А. Войташ, Е.В. Ракиа, Р.Н. Балкушкин, А.С. Межевова, М.В. Савоськин

110

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД АЭРОПОРТОВ

Д.О. Сидоренко, Ж.В. Сурикова

125

Индикация и идентификация опасных веществ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЭЖХ-МС/МС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СУБСТАНЦИИ ПРЕПАРАТА «ЛОМУСТИН»

И.О. Решетникова, С.В. Метлицких, Н.Д. Стекленева, А.Н. Волов

137

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ

Н.Б. Рожманова, Н.М. Сорокина, Т.И. Тихомирова

156

ОЦЕНКА УРОВНЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ТАНДЕМНЫМ МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ	166
<i>М.А. Ленинский, Е.И. Савельева, И.А. Васильева</i>	
Химическая безопасность пищевой продукции	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФТАЛАТА В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ И ДЛЯ ПИТАНИЯ ДЕТЕЙ РАННЕГО ВОЗРАСТА	185
<i>Т.С. Уланова, Т.Д. Карнажицкая, А.С. Зорина</i>	
Источники химической опасности. Опасные химические вещества	
ИЗУЧЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ШКОЛЬНИКОВ, УПОТРЕБЛЯВШИХ ВОДУ, ЗАГРЯЗНЕННУЮ РАДИОНУКЛИДАМИ	198
<i>Г.Р. Тойчуева, Э.Т. Тостоков, Т.Р. Пайзилдаев, Л.В. Жилова, Р.М. Тойчуев, Ж.А. Мадыкова</i>	
ГРУДНОЕ МОЛОКО КАК БИОЛОГИЧЕСКИЙ МАРКЕР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕСТИЦИДАМИ В УСЛОВИЯХ ЮГА КЫРГЫЗСТАНА	215
<i>А.У. Тойчуева, К.Ш. Сакибаев, Т.Р. Пайзилдаев, Л.В. Жилова, Р.М. Тойчуев</i>	
Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды	
АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ПЕСКАХ И ИХ РОЛЬ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ	237
<i>А.А. Яковлева, Ч.Т. Нгуен</i>	
Утилизация и биодegradация отходов	
ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА ИЗ БУРОГО УГЛЯ И ОТРАБОТАННЫХ ШИН	247
<i>Г.О. Торосян, Г.Н. Кочарян, М.З. Петросян, Н.Р. Оганесян, А.А. Аристакесян, Г.Х. Алексанян, А.А. Исаков</i>	
Общие вопросы по обеспечению химической безопасности	
ПРИОРИТЕТНЫЕ КРИТЕРИИ ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ	254
<i>Н.Н. Табелева, С.И. Сычик, И.И. Ильюкова, С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко</i>	

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 5, Issue 1, June 2021

Simulation of chemical and ecological processes

MATHEMATICAL MODELS FOR DESIGNING COMPOSITE MATERIALS WITH BARRIER PROPERTIES. ARTICLE 2. MODELS OF MASS TRANSFER PROCESSES IN POLYMERIC PROTECTIVE MATERIALS

Valentin K. Gorelenkov, and Dmitry A. Melnikov 8

Technologies for elimination of chemical hazards

PURIFICATION OF SOLUTIONS FROM NICKEL(II) IONS WHEN USING IRON(II) SULFATE AS A COAGULANT

O. D. Linnikov, and I. V. Rodina 37

RADIOLYTIC DECOMPOSITION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SOIL

Navai A. Ibadov, Murad A. Samadov, Sattar Sh. Mammadzada, Famil Y. Humbatov, and Muslum A. Gurbanov 50

ANALYSIS OF WASTEWATER TOXICITY AND DETOXIFICATION DURING THEIR BIOLOGICAL TREATMENT

Arkadiy V. Ignatenko 64

STUDY OF THE POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF STABLE SUBMICRON TIN DIOXIDE AND ITS APPLICATION FOR SORPTION EXTRACTION PB(II), CD(II)

Rimma R. Ilyasova, Ismail A. Massalimov, and Akhat G. Mustafin 81

ABOUT THE CHEMICAL SAFETY OF BURNING HEXOGEN-CONTAINING EXPLOSIVES FROM ARTILLERY SHELLS. A REVIEW

Vladimir Yu. Meleshko, Georgiy Ya. Pavlovets, and Anastasiya M. Chervyakova 95

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITE APPLICATION FOR POLLUTED NATURAL WATERS PURIFICATION

Yuliya V. Berestneva, Anna A. Voitash, Elena V. Raksha, Roman N. Balkushkin, Alina S. Mezhevova, and Mikhail V. Savoskin 110

DEVELOPMENT OF AIRPORT WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY

Dmitry O. Sidorenko, and Zhaneta V. Surikova 125

Indication and identification of hazardous substances

APPLICATION OF THE HPLC-QTOF METHOD FOR THE IDENTIFICATION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF IMPURITIES IN THE SUBSTANCE OF THE DRUG «LOMUSTINE»

Irina O. Reshetnikova, Sergey V. Metlitsckih, Nadezhda D. Stekleneva, and Alexander N. Volov 137

SORPTION-X-RAY FLUORESCENCE METHOD FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC IN WATER

Nina B. Rozhmanova, Nadezhda M. Sorokina, and Tatiana I. Tikhomirova 156

ASSESSMENT OF RECOVERY LEVELS OF ORGANOPHOSPHORUS TOXIC SUBSTANCES CONVERSION PRODUCTS FROM BUILDING MATERIALS BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH TANDEM MASS-SELECTIVE DETECTION

Mikhail A. Leninskii, Elena I. Savelieva, and Irina A. Vasileva 166

Chemical safety of food products

DETERMINATION OF BIS-(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE IN GENERAL PURPOSE FOOD PRODUCTS AND FOOD PRODUCTS FOR NUTRITION OF INFANT

Tatiana S. Ulanova, Tatiana D. Karnazhitskaia, and Anastasia S. Zorina 185

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

STUDY OF RADIOACTIVE ELEMENTS ACCUMULATION IN THE HAIR OF HIGH-SCHOOL CHILDREN WHO CONSUMED RADIONUCLIDE POLLUTED WATER

Gulnara R. Toichueva, Erkin T. Tostokov, Timur R. Paizildaev, Liudmila V. Zhilova, Rakhmanbek M. Toichuev, and Zhanyl A. Madykova 198

BREAST MILK AS A BIOLOGICAL MARKER FOR DETERMINING THE POLLUTION OF THE ENVIRONMENT WITH ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN SOUTHERN KYRGYZSTAN

Asel U. Toichueva, Kyial Sh. Sakibaev, Timur R. Paizildaev, Lyudmila V. Zhilova, and Rakhman M. Toichuev 215

Monitoring soil, air, water status

ADSORPTION OF SURFACTANTS ON SANDS AND THEIR ROLE IN ENVIRONMENTAL BARRIERS

Ariadna A. Yakovleva, and Chung T. Nguyen 237

Utilization and biodegradation of wastes

RECEIVING LIQUID AND GASEOUS FUEL FROM BROWN COAL AND WASTE TIRES

Gagik H. Torosyan, Hasmik N. Kocharyan, Marine Z. Petrosyan, Nelli R. Hovhannisyan, Artashes A. Aristakesyan, Hrayr H. Aleksanyan, and Alexandr A. Isakov 247

General information on chemical safety

PRIORITY CRITERIA FOR THE HAZARD OF CHEMICAL PRODUCTS FOR THE POPULATION OF THE REPUBLIC OF BELARUS

Nataliya N. Tabeleva, Sergey I. Sychik, Irina I. Ilyukova, Svetlana J. Petrova, and Tatiana N. Gomolko 254

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 51-7, 544.723-725,536.21-25

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19001

Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами.

Статья 2. Модели процессов массопереноса в полимерных защитных материалах

В. К. Гореленков¹✉, Д. А. Мельников¹

¹Общество с ограниченной ответственностью

«Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», Москва, Россия,
e-mail: mail@niemi.com

Поступила в редакцию: 21.12.2020 г.; после доработки: 19.05.2021 г.; принята в печать: 31.05.2021 г.

Аннотация – Теоретические и экспериментальные результаты, полученные нами, совокупность литературных данных показали, что исследованные диффузионные системы по основным (доминирующим) процессам можно разделить на пять групп. В каждой группе по степени усложнения следует различать процессы в однослойных, поверхностно модифицированных и многослойных материалах. Все процессы характеризуются своими изменяющимися во времени концентрационными полями в материалах и видом выходных (кинетических) кривых, отражающих накопление диффузанта за материалами, т.е. каждой системе соответствует своя физическая модель процесса с характерными для нее параметрами и их численными значениями, а также соответствующая ей математическая модель. Всего выделено двадцать вариантов физических моделей процессов переноса при воздействии на материалы жидких токсичных и агрессивных сред. Для того, чтобы выделить конкретные диффузионные системы и идентифицировать их с той или иной математической моделью, разработаны тринадцать критериев. Все они отражают выявленные особенности процессов в материалах. На основании предложенных физических и математических моделей сформировано ядро расчетной системы для прогнозирования защитных свойств материалов средств индивидуальной защиты и конструирования защитных систем.

Ключевые слова: чрезвычайно опасные вещества, полимерные и композиционные защитные материалы, барьерные свойства, тепло- массоперенос, математическое моделирование.

Simulation of chemical and ecological processes

УДК 51-7, 544.723-725,536.21-25

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19001

Mathematical models for the design of composite materials with barrier properties.

Article 2. Models of mass transfer processes in polymeric protective materials

Valentin K. Gorelenkov¹✉ and Dmitry A. Melnikov¹

¹Scientific Research Institute of Elastomeric Materials and Products LLC (NIIEMI), Moscow, Russia, e-mail: mail.ru@niemi.com

Received: December 21, 2020; Revised: May 19, 2021; Accepted: May 31, 2021

Abstract – The theoretical and experimental results obtained by us, the totality of the literature data showed that the studied diffusion systems can be divided into five groups according to the main (dominant) processes. In each group, according to the degree of complication, it is necessary to distinguish between processes in single-layer, surface-modified and multilayer materials. All processes are characterized by their own time-varying concentration fields in materials and by the type of output (kinetic) curves reflecting the accumulation of diffusant behind the materials, i.e. each system has its own physical model of the process with its characteristic parameters and their numerical values, as well as the corresponding mathematical model. In total, twenty variants of physical models of transfer processes have been identified when materials are exposed to liquid toxic and aggressive environment. In order to highlight specific diffusion systems and identify them with one or another mathematical model, thirteen criteria have been developed. All of them reflect the revealed features of the processes in the materials. On the basis of the proposed physical and mathematical models, the core of the information retrieval and computational system was formed to predict the protective properties of materials for personal protective equipment and design protective systems.

Keywords: extremely hazardous substances, polymer and composite protective materials, barrier properties, heat and mass transfer, mathematical modeling.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем сообщении 2019 года [1] нами проведен анализ современных представлений о кинетике массопереноса низкомолекулярных веществ через различные полимерные композиционные материалы, поглощающие среды, а также теплопереноса через слоистые материалы и многослойные системы. На основе этого анализа предложены подходы к моделированию процессов, учитывающие особенности их протекания во времени, наличие конкурирующих процессов в выбранных системах, изменение параметров переноса во времени и пространстве, зависимости процессов друг от друга. Выявлено, что для описания тепло- и массопереноса через полимерные (в том числе композиционные) материалы, теплозащитные покрытия, поглощающие системы к настоящему времени наработан ряд математических приемов решения уравнений, которые успешно используются в смежных областях инженерной деятельности и которые, на наш взгляд, могут быть использованы для проектирования новых защитных материалов, покрытий, поглощающих теплозащитных систем.

В данном сообщении мы ставим перед собой следующие задачи:

1. Показать основные модели исследованных нами диффузионных систем и их главные отличительные признаки.
2. Предложить для исследованных систем краевые задачи уравнений математической физики.
3. Обосновать критерии и критериальные выражения для отнесения тех или иных диффузионных систем с учетом количественных значений диффузионных параметров к той или иной группе моделей.

4. Охарактеризовать наиболее интересные из разработанных математических моделей в терминах и рамках представлений, предложенных специалистами в области тепло- и массопереноса.
5. Получить в аналитической форме математические выражения для концентрационных полей низкомолекулярных веществ в материалах исследованных диффузионных систем, выражения для потоков низкомолекулярных веществ через материалы и интегральных значений проникания на разные моменты времени.

1. Основные модели переноса и их отличительные признаки

Первая группа моделей объединяет диффузионные системы со слабым физическим взаимодействием. Процессы в однослойных или многослойных материалах протекают по «фиковскому» либо «псевдофиковскому» механизму (классическая молекулярная диффузия). Отличительными признаками этих защитных систем для однослойных пленок являются малые значения предельной величины набухания – $C^{\max} = 5 \dots 100 \text{ кг/м}^3$. Степень набухания пленок до 0,5 находится в линейной зависимости от $t^{0,5}$. Константа скорости набухания элементарного слоя полимера ($K_{\text{нэс}}$) имеет значения $(1 \dots 13) \cdot 10^{-2}, \text{ с}^{-1}$.

Численные значения коэффициентов диффузии, рассчитанные по линейным участкам кривых проникания, лежат в пределах:

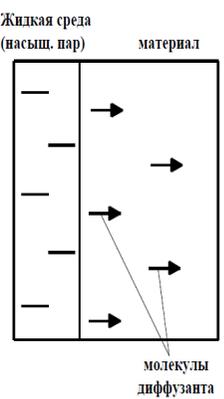
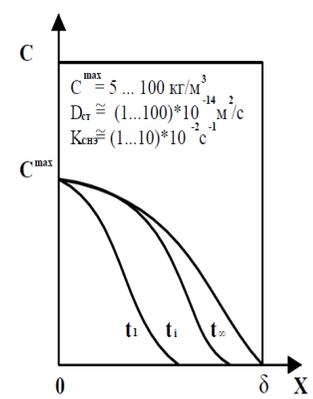
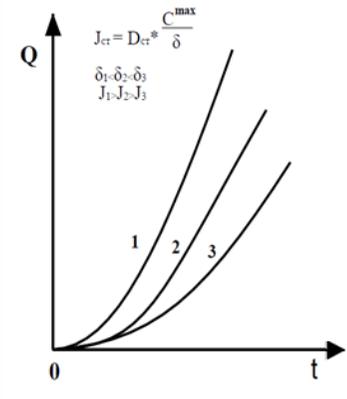
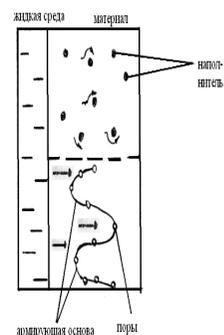
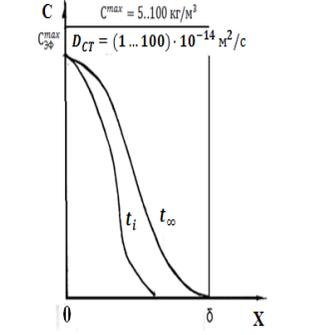
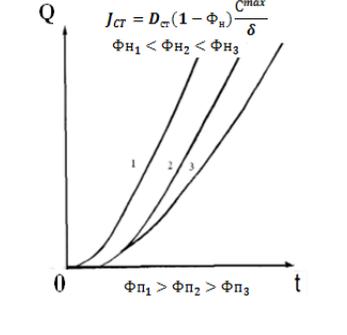
$$D_{\text{стац.}} = (1 \dots 100) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с} \quad (1)$$

Концентрационные профили низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимере в разные моменты времени имеют сглаженный характер. При появлении НМВ за материалом и далее при установлении стационарного режима проникания концентрационный профиль в материале стабилизируется и имеет практически постоянный градиент по слою пленки. Выходные кривые имеют плавный нестационарный участок, а «тангенсы» углов наклона линейных участков кривых отражают потоки НМВ через пленки, соответствующие стационарной стадии процесса, обратно пропорциональны толщинам пленок (табл. 1, мод. 1.1; 1.2). Для многослойных систем основные признаки те же, за исключением того, что концентрационные профили в разных слоях могут иметь либо резкий переход, либо разрыв на границе раздела слоев. Распределение изученных диффузионных систем по конкретным физическим моделям представлено в таблице 1. Ряд наполненных дисперсными наполнителями и армированных материалов можно отнести также к моделям классического типа. Нами они определены как «псевдоклассические», так как в них наряду с молекулярным переносом через полимерную матрицу происходит перенос через микропустоты на границе раздела фаз полимер-наполнитель, через переходные слои с отличающейся от полимерной матрицы структурой [2–7].

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Таблица 1. Математическое моделирование за счет молекулярной диффузии

Table 1. Mathematical modeling due to molecular diffusion

Характеристика процесса проникания	Характеристика материалов	Диффузионные системы		Основные отличительные признаки процесса		
		Полимеры и наполнители	Диффузаны	Схематичное изображение процесса	Концентрационное поле в материале	Характер кинетических кривых проникания
1	2	3	4	5	6	7
1. Молекулярная диффузия (псевдомолекулярная диффузия)	1.1 Однослойные 1.1.1 Макрооднородные	ПЭНП – плёнки толщиной выше критической	Гексан, ДХЭ, ХССУ, бензол, НАК, ГП, хлор. Кислоты: уксусная, серная, азотная. Аммиак.	1.1.1 Классическая диффузионная модель		
			ХССУ; Гексан, ХССУ. Аммиак, хлор. Гексан, аммиак Гексан			
	1.1.2 Дисперсно наполненные (до 5...10% объемн.)	ПЭНП – плёнки + тех. углерод; + окись цинка	ХССУ (жидк.)	1.1.2 Псевдоклассическая модель		
Армированные пористые (до 3%- доля пор по объему)	ПЭНП + капроновая сетка	ХССУ (жидк.)				

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Модели дозирующего слоя						
1. Молекулярная диффузия (псевдомолекулярная диффузия)	1.1.3 Однослойные поверхностно модифицированные	ПЭ/НП – плёнки, фторированные	ХССУ (жидк.)	1.1.3 Комбинированные классические модели		
	1.2 Многослойные	ПЭ/ПА; ПА/ПЭ; ПА/ПЭ/ПА; ПЭ/ПА/ПЭ ПЭ/БК; ПЭ/ПУ. ПУ/ПА/ПУ; ПЭ/ПУ/ПЭ	ХССУ (жидк.) Аммиак, хлор (газообр.) Аммиак (пар)	Комбинированные классические модели		

Вторая группа моделей объединяет диффузионные системы, в которых молекулярный перенос сопровождается перестройкой структуры полимера, связанной с физическим взаимодействием НМВ и макромолекул полимера и движением «псевдожидкой» среды через полимерную матрицу (табл. 1, мод. 2.1; 2.2).

Примерами таких моделей являются полиэтиленовые пленки, в поверхностных (контактирующих с жидкой фазой НМВ) слоях которых в течение относительно короткого периода времени образуется стоячая концентрационная волна, в которой происходит непрерывный переход от жидкой фазы НМВ к конденсированным (ассоциированным) молекулам и далее, по мере удаления от контактирующей поверхности, к молекулярному раствору. Концентрационный профиль проникания «псевдожидкой» среды НМВ в среду полимера имеет плавный переход. Глубина проникания конденсированной («псевдожидкой») среды в полиэтиленовой пленке обусловлена силой взаимодействия НМВ и макромолекул, макромолекул между собой и длиной сегментов макромолекул, находящихся в аморфной фазе полиэтиленовых пленок. Чем сильнее взаимодействие, тем глубже в пленке можно обнаружить конденсированную фазу НМВ. Проявление такого механизма ощутимо при контакте с достаточно тонкими (от 20 до 150 мкм) пленками. Поток через них очень высок. В зоне проникания конденсированной фазы (в зоне аномального переноса) наблюдается аморфизация надмолекулярной структуры полиэтилена. Признаком аномального переноса является неадекватно высокое по сравнению с изменением толщины пленок изменение потока через пленки.

Более ярко выражен аномальный перенос при контакте многих НМВ с эластомерными пленками [6-13].

В одних материалах концентрационная волна движется очень быстро, в других – медленно. Однако во всех случаях процессы взаимодействия заканчиваются сильным набуханием и перестройкой исходной структуры полимера. Предельная величина набухания (C^{\max}) становится равной для этих материалов $150...1000 \text{ кг/м}^3$. Коэффициенты диффузии ($D_{\text{ст.}}$), оцениваемые по линейным участкам кривых проникания при контакте с насыщенным паром НМВ имеют значения порядка $1 \times 10^{-13} ... 1 \cdot 10^{-12}$, при контакте с жидкой фазой – $1 \cdot 10^{-11} ... 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для систем с быстрым набуханием полимера константа времени половинного набухания ($K_{\text{нэс}}$) элементарного слоя равна $(5...10) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для систем с медленным набуханием полимера константа времени половинного набухания элементарного слоя – $(1...10) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Концентрационные профили НМВ в быстро набухающих полимерах имеют резко выраженную форму волны (фронта), движущейся к тыльной границе материала. Поскольку в первом приближении считаем, что скорость движения фронта набухания до его остановки у тыльной поверхности материала постоянна, то численные значения ее ориентировочно равны $V = \delta / t_{\text{честац.}} = (1...10) \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$.

Выходные кривые проникания, по мере увеличения толщины пленок (использования более толстых пленок), смещаются параллельно друг другу вдоль оси времени вправо. Потоки НМВ через материалы на стационарной стадии определяются коэффициентом массоотдачи.

Концентрационные профили в пленках для систем с медленным набуханием более сглажены. Выходные кривые более растянуты на нестационарных стадиях проникания. Однако участки кривых, соответствующие стационарной стадии, также становятся параллельными друг другу и смещаются вдоль оси времени, как и в предыдущем случае. Стационарные потоки также определяются коэффициентом массоотдачи НМВ из полимера в поток газа-носителя либо в сорбционную подложку и градиентами концентрации в замыкающем слое материала.

Аналогично изложенному протекание процесса в многослойных материалах, когда из-за сильного физического взаимодействия в одном из слоев происходит, наряду с диффузией, движение фронта набухания. В таблице 1, модели 2.2.1; 2.2.2 указаны конкретные системы полимер-диффузанта, изученные нами, показаны отличительные признаки процессов.

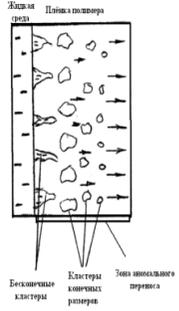
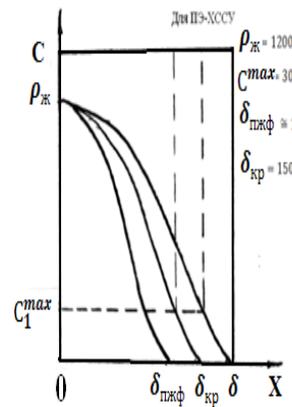
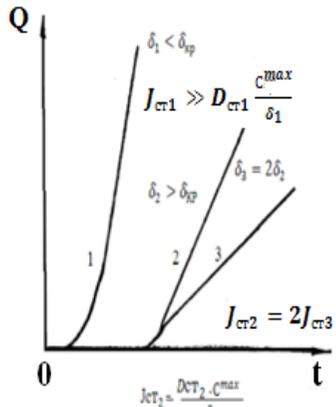
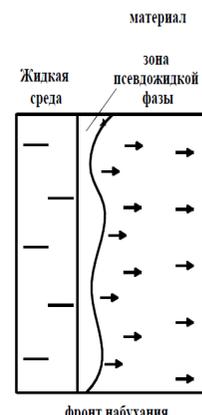
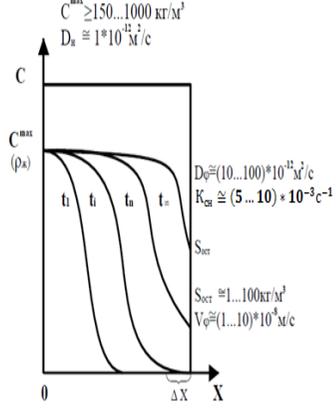
К третьей группе моделей (табл. 1, мод. 3.1; 3.2) относятся системы, в которых помимо диффузии происходит достаточно заметная сорбция молекул диффузанта либо на активных центрах полимера (когда сама сорбция существенно не снижает межмолекулярного взаимодействия макромолекул, когда нет избытка НМВ), либо на частицах адсорбента или на частицах сорбирующего полимерного наполнителя. Величина сорбции S (для учета этого фактора) должна быть либо больше S^{\max} , либо соизмерима с ней. Например, S^{\max} активного угля, введенного в полиэтилен, равна 120 кг/м^3 . S^{\max} ПЭНП по ХССУ равна 30 кг/м^3 . Содержание сорбента Φ_n равно $2,5 \dots 7,5\%$ об. В этом случае сорбцию необходимо учитывать, так как усредненная сорбционная емкость в материале изменяется от 3 до 9 кг/м^3 , что больше либо равно 10% от S^{\max} [8, 14, 15]. С учетом относительно невысокой точности воспроизведения экспериментальных результатов во многих диффузионных системах такой ориентир на 10% оправдан (табл. 1, мод. 3.1.1; 3.1.2).

В случае, когда активный уголь (или другой сорбент) вводится в сильно набухающий полимер, например, резину на основе натурального каучука, процессы сорбции учитывать в модели не имеет смысла, т.к. S^{\max} равно 120 кг/м^3 ; S^{\max} равны 800 и 1200 кг/м^3 для ХССУ и НАК соответственно. Поэтому введение даже 50% об. активного угля даст усредненное значение величины сорбции 60 кг/м^3 , что менее 10% от S^{\max} .

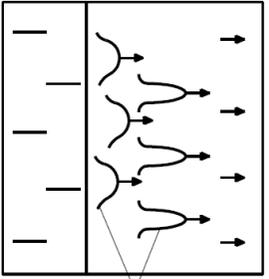
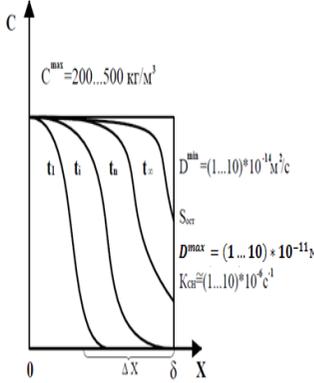
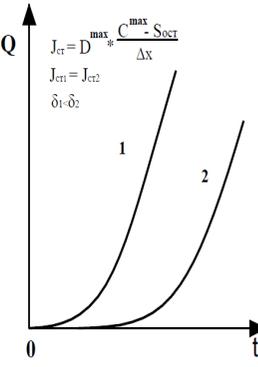
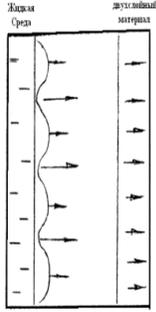
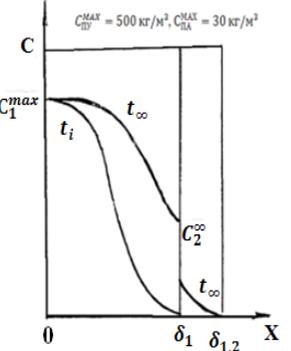
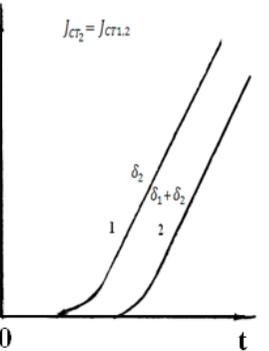
Необходимо учитывать условия поступления НМВ в сорбирующий полимер. При контакте пленок, имеющих полярные гетерогруппы, например, ПУ или БНК пленок, с паром ХССУ скорость поступления молекул диффузанта в пленки соизмерима со скоростью сорбции активными группами. В этом случае системы и процессы в них соответствуют моделям с сорбцией диффузанта (табл. 1, мод. 3.1.3) [8, 11, 12].

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Продолжение таблицы 1

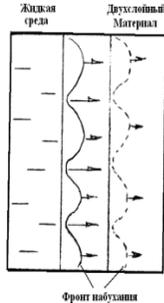
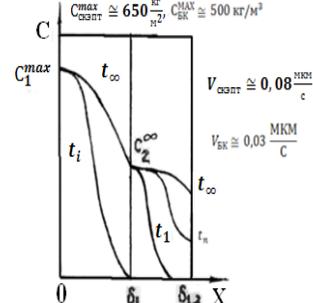
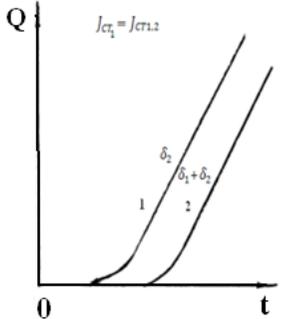
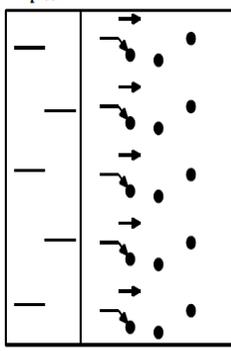
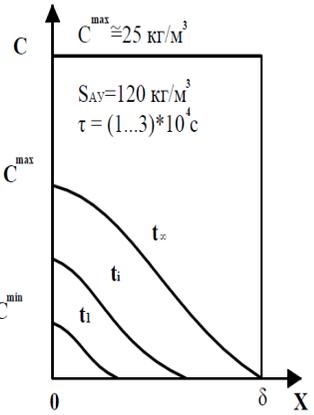
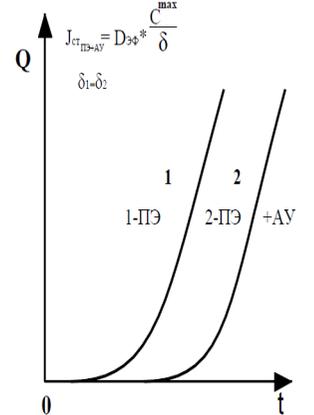
1	2	3	4	5	6	7
Модели массопереноса с диффузией, сопровождаемой движением псевдожидкой среды						
2. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры полимера и переносом псевдожидкой среды	2.1 Однослойные	Быстрое набухание поверхностного слоя		2.1.1.1 Модель аномального переноса через поверхностный слой		
	2.1.1 Макро-однородные	ПЭ – пленки при толщине менее критической	Гексан, бензол, ХССУ, ГП, ДХЭ (жидкие)			
		Быстрое набухание материала		2.1.1.2 Модель с движением фронта набухания		
		БК – пленки	ПУ – пленки	Гексан, ДХЭ, Бензол (жидк.) ДХЭ, Бензол, НАК (жидк.)		
	НК – пленки СКИ; СКЭПТ – пленки		НАК (жидк.) ХССУ (жидк.)			

Продолжение таблицы 1

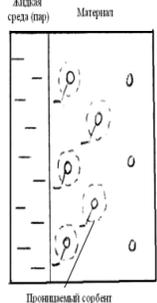
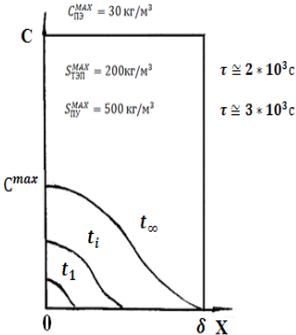
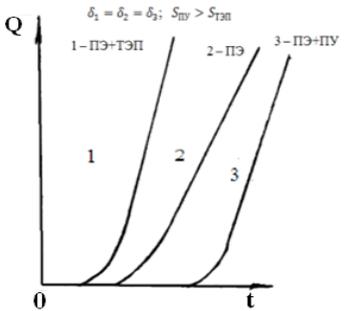
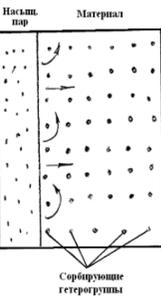
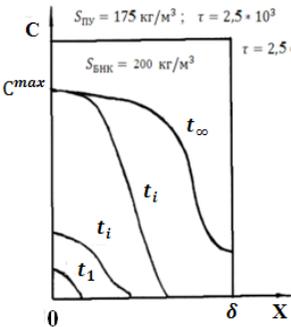
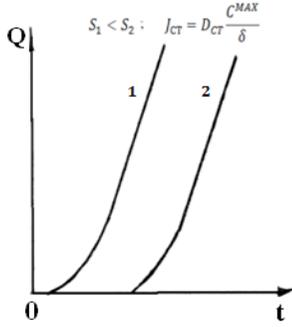
1	2	3	4	5	6	7
2. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры полимера и переносом псевдожидкой среды	2.1.1 Макро-однородные	Медленное набухание		2.1.1.3 Модель с переменным коэффициентом диффузии		
		БК – пленки	ХССУ, ГП, уксусная и серная кислоты (жидкие)	<p>Жидкая среда материал</p>  <p>формирование зоны псевдожидкой фазы</p>		
	2.2 Многослойные	Быстрое набухание внешнего слоя		2.2.1 Модели с движением фронта набухания во внешних слоях		
		ПУ/ПА СКЭПТ/БК	ХССУ (жидк.)	<p>Жидкая среда жидкий материал</p>  <p>фронт набухания</p>		

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Продолжение таблицы 1

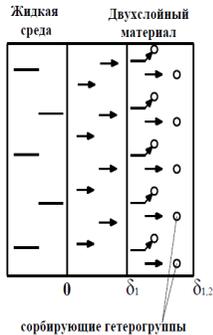
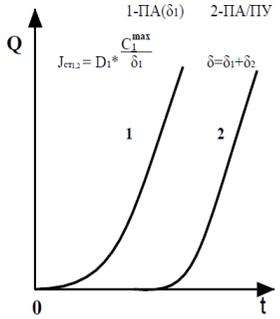
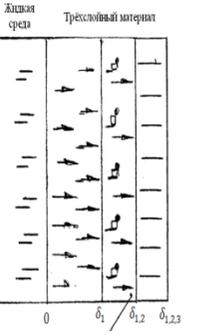
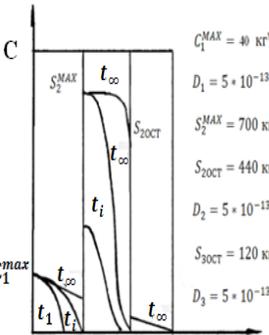
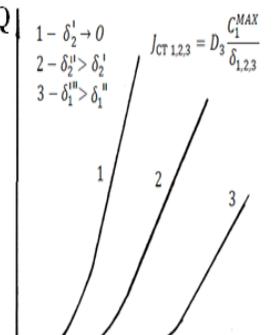
1	2	3	4	5	6	7
2. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры полимера и переносом псевдожидкой среды	2.2 Многослойные	Быстрое набухание различных слоев		2.2.2 Модели с последовательным движением фронта набухания в контактирующих слоях		
		СКЭПТ/БК	ГП (жидк.)			
Модели массопереноса, осложненного дополнительной сорбцией						
3. Диффузия, осложненная дополнительными сорбционными процессами	3.1 Однослойные	Сорбция непроницаемыми наполнителями		3.1.1 Модель с переменной концентрацией		
		ПЭ + активный уголь	ХССУ (жидк.)			

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
3. Диффузия, осложненная дополнительными сорбционными процессами	3.1 Однослойные	Сорбция полимерной гетерофазой	ХССУ (жидк.)			
		Сорбция полярными гетерогруппами макромолекул	ХССУ (жидк.)			

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

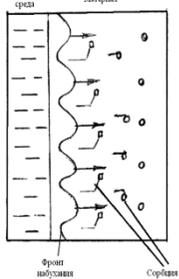
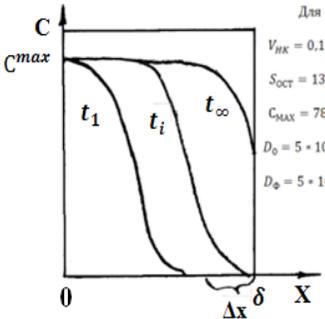
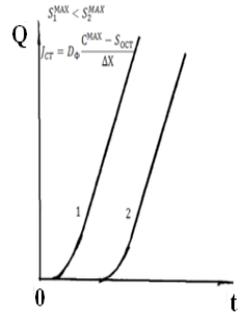
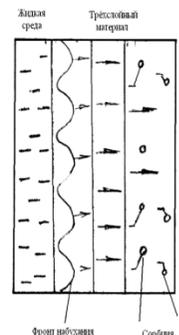
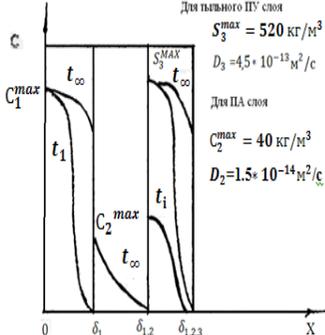
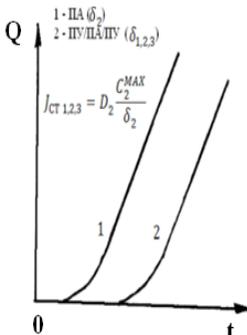
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	
<p>3. Диффузия, осложненная дополнительными сорбционными процессами</p>	<p>3.2 Многослойные</p>	<p>Сорбция полярными гетерогруппами макромолекул тыльного слоя</p>	<p>ПА/ПУ ПЭ/ПУ БК/БНК</p>	<p>ХССУ (жидк.)</p>	<p>3.2.1 Модель сорбций диффузанта в тыльном слое</p>		
		<p>Сорбция полярными гетерогруппами макромолекул среднего слоя</p>	<p>ПЭ/ПУ/ПЭ ФК/ХПК/БК</p>	<p>ХССУ (жидк.) ХССУ (пар)</p>			<p>3.2.2 Модель с локализованной сорбцией</p>
							
							

В тех случаях, когда пленки, способные к активной сорбции, контактируют с жидкой фазой НМВ, из-за избытка последнего необходимо учитывать и сорбцию и движение фронта набухания. Кроме того, в многослойных материалах эти процессы надо учитывать в разных слоях. Таким образом, переходим к четвертой группе моделей переноса - моделям с молекулярной диффузией, сорбционными процессами и движением «псевдожидкой» среды (см. табл. 1, мод. 4.1; 4.2). Наконец пятая группа моделей проникания объединяет модели, в которых в результате сильного физического либо химического взаимодействия агрессивной среды и полимера (компонентов материала) материал необратимо разрушается. Процесс разрушения может идти с поверхности контакта, либо в объеме материала в зависимости от соотношения скоростей диффузии и разрушения (табл. 1, мод. 5.1; 5.2) [9, 10, 12, 13].

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

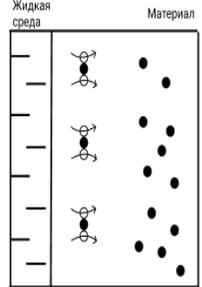
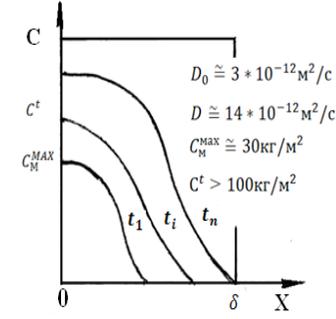
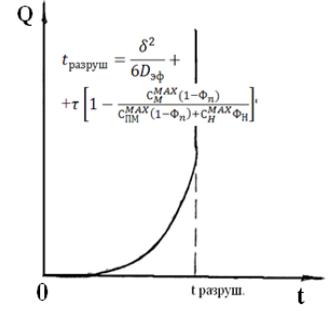
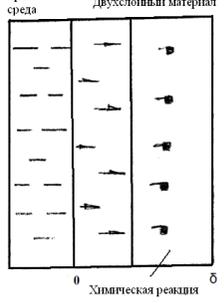
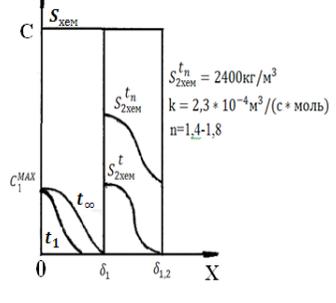
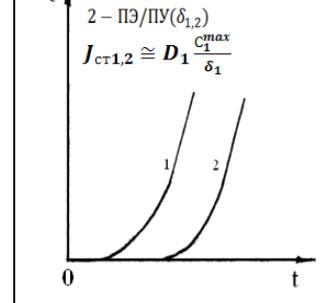
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	
4. Диффузия, осложненная дополнительной сорбцией, изменением структуры полимера и движением псевдожидкой фазы	4.1 Однослойные	Набухание полимерной матрицы, сорбция на гетерогруппах или в гетерофазе		4.1 Модель с движением фронта набухания и сорбцией		 <p>Для НК $V_{НК} = 0,17 \text{ мкм/с}$ $S_{ОСТ} = 130 \text{ кг/м}^3$ $C_{МАХ} = 780 \text{ кг/м}^3$ $D_0 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ $D_\phi = 5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$</p>	 <p>$S_1^{MAX} < S_2^{MAX}$ $J_{ст} = D_\phi \frac{C_{MAX} - S_{ОСТ}}{\Delta X}$</p>
		ПБК; ХПК; НК; БНК; ПУ	ХССУ (жидк.)				
	4.2 Многослойные	Набухание и сорбция в разных слоях		4.2 Модель с движением фронта набухания и сорбцией в различных слоях материала		 <p>Для пивного ПУ слоя $S_3^{MAX} = 520 \text{ кг/м}^3$ $D_3 = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ Для ПА слоя $C_2^{max} = 40 \text{ кг/м}^3$ $D_2 = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$</p>	 <p>1 - ПА (δ_2) 2 - ПУ/ПА/ПУ ($\delta_{1,2,3}$) $J_{ст 1,2,3} = D_2 \frac{C_2^{MAX}}{\delta_2}$</p>
	ПУ/ПА/ПУ БНК/БК/БНК	ХССУ (жидк.)					

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Модели массопереноса, сопровождаемого разрушением материалов						
5. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры за счет физического и химического взаимодействий и разрушением материала	5.1 Однослойные 5.1.1 Макро-однородные	Химическая реакция во внешней кинетической области		5.1.1.1 Модель с движением фронта разрушения за счет химической реакции		
		БК	Азотный тетроксид, азотная кислота			
		ПУ	Хлор	5.1.1.2 Модель с движением фронта набухания и химической реакцией		
		Химическая реакция в диффузионо-кинетической области				
		ПУ	Азотная кислота, уксусная и соляная кислоты, ГП			

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
5. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры за счет физического и химического взаимодействий и разрушением материала	5.1.2 Наполненные	Сильное физическое взаимодействие НМВ – полимер, приводящее к нарушению адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель		5.1.2.1 Модель с учетом нарушения адгезионного контакта		
		ПЭ-каолин	ХССУ (жидк.)		 <p> $D_0 \cong 3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ $D \cong 14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ $C_M^{\text{MAX}} \cong 30 \text{ кг}/\text{м}^2$ $C^t > 100 \text{ кг}/\text{м}^2$ </p>	 <p> $t_{\text{разруш}} = \frac{\delta^2}{6D_{\text{эф}}} + \left[1 - \frac{C_M^{\text{MAX}}(1-\Phi_n)}{C_M^{\text{MAX}}(1-\Phi_n) + C_n^{\text{MAX}}\Phi_n} \right]^n$ </p>
	5.2 Многослойные	Химическая реакция в объеме второго слоя		5.2 Модель с химической реакцией во втором слое		
		ПЭ/ПУ	Азотная кислота		 <p> $S_{\text{хем}}^t = 2400 \text{ кг}/\text{м}^3$ $k = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{моль})$ $n = 1,4-1,8$ </p>	 <p> $1 - \text{ПЭ}(\delta_1)$ $2 - \text{ПЭ}/\text{ПУ}(\delta_{1,2})$ $J_{\text{ст}1,2} \cong D_1 \frac{C_1^{\text{max}}}{\delta_1}$ </p>

Примечание. Список сокращений:

АТЖ- агрессивные технические жидкости; АУ- активный уголь; БК- бутылкаучук; БНК- бутадиеннитрильный каучук; ДХЭ-дихлорэтан; ДВС - ТЭП- дивинилстирольный термоэластопласт; НАК- нитрил акриловой кислоты; НМВ-низкомолекулярное вещество; ГП- гидразиновые производные; НК- натуральный каучук; ПА- полиамид; ПХП-полихлоропрен; ПУ- полиуретаны; ПЭ- полиэтилен; ПЭНП- полиэтилен низкой плотности; СКИ- синтетический каучук изопреновый; СКЭПТ- этиленпропиленовый тройной каучук; ХССУ- хлорсерусодержащие углеводороды; ХПК-хлоропреновый каучук; ФК- фторкаучук.

2 Уравнения процессов и критериальные выражения для выбора математических моделей массопереноса

Классические диффузионные процессы проникания описываются законами Фика. Потоки НМВ в полимерной пленке математически записываются в форме первого закона Фика, изменения концентрации НМВ в пленке – в форме второго закона Фика. В качестве критерия, который указывает на соответствие процесса проникания «фиковской» («псевдофиковской») модели, нами предложен диффузионный критерий K_D (табл. 2), который определяется как отношение значений коэффициентов диффузий, рассчитанных двумя способами, исходя из одной и той же модели-по стационарному потоку - $D_{\text{стац}}$:

$$D_{\text{стац}} = J_{\text{стац}} \cdot \delta / C^{\text{max}} \quad (2)$$

и по формуле Дайнеса-Баррера:

$$D_{\text{Д-Б}} = \delta^2 / 6 \tau_3 \quad (3)$$

Если отношение значений коэффициентов диффузий ($D_{\text{стац}}/D_{\text{Д-Б}}$) с точностью 0,9 и выше дают значения K_D , близкие к единице, то считаем, что реальный процесс проникания происходит по механизму молекулярной (псевдомолекулярной) диффузии (табл. 2, мод. 1.1.1).

Кроме того, при этом должно соблюдаться соотношение:

$$\text{формула } M_t / M_{\infty} = (4/5) (D/\pi)^{0,5} t^{0,5} = 0,5 \quad (4)$$

Если K_D меньше 0,9 или больше 1,1, то в изучаемой системе наблюдаются отклонения от модели Фика. При этом необходимо также учитывать численное значение предельной величины набухания C^{max} для систем, относимых нами к классическим диффузионным системам, C^{max} должно быть меньше 100 кг/м^3 .

При выборе модели переноса помимо критерия переноса необходимо учитывать точность эксперимента (точность оценки параметров процесса проникания). Точность оценок потоков, коэффициентов диффузии, предельных величин набухания, толщин материалов зависит как от методик исследования, так и от способов изготовления материалов. Экспериментальные методики, используемые нами, дают точность оценки, например, потоков НМВ через ПЭНП-пленки 30...50% при вероятности 0,9. Определение значений коэффициентов диффузии при той же вероятности дает доверительный интервал плюс-минус 25...30%. Поэтому на втором этапе выбора модели переноса с использованием эксперимента надо учитывать доверительный интервал значений потоков, коэффициентов диффузии, предельных величин набухания и других параметров. Если расчетная кривая кинетики проникания, полученная по соответствующей математической модели, с использованием средних значений параметров попадает в доверительный интервал экспериментальной кривой, то можно считать, что модель соответствует реальному процессу. Если расчетная кривая заходит за доверительный интервал, то либо какие-то из параметров оценены с ошибкой, либо в модели не учтены сопутствующие переносу процессы, и модель не соответствует реальной системе. Необходимо в этом случае обосновывать выбор другой модели.

Таблица 2. Основные уравнения процессов массопереноса по предложенным моделям и критериальные выражения

Table 2. Basic equations of mass transfer processes according to the proposed and criterion expressions

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
1.1.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta; t > 0$	<p>Диффузионный критерий K_D</p> $K_D = \frac{D}{D_{Д-Б}} = \frac{J \delta}{C^{\max} / \frac{\delta^2}{6\tau_3}} = \frac{J6\tau_3}{C^{\max}\delta^2}$ $0,9 \leq K_D \leq 1,1$
1.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta\phi \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta; t > 0$	$K_D = \frac{D\Delta\phi}{D_{Д-Б}} = \frac{J \delta}{C^{\max} / \frac{\delta^2}{6\tau_3}} = \frac{J6\tau_3}{C^{\max}\delta^2}$ $0,9 \leq K_D \leq 1,1$
1.1.3	<p>1. $D_1 > D_2$</p> $\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_1; \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{x = \delta_1} = 0; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_2;$ $C(x, t) \Big _{x = \delta_1} = f(D_1, \delta_1, t); t > 0$ <p>2. $D_2 > D_1$</p> $\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_1; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; J(x, t) \Big _{x = \delta_1} = f(D_1, \delta_1, t)$ $t > 0; \delta_1 < x < \delta_2$	<p>Потоковый критерий K_j</p> $K_j = J_1/J_2; K_j > 1,1$ $K_j = J_1/J_2; K_j < 0,9$

Продолжение таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
2.1.1.1	$J = J_{\text{acc}} \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda}\right) + \frac{J_{\text{мол}}\delta_{\text{кр}}}{\delta}; 0 < \delta < \delta_{\text{кр}}$ <p>λ - величина, характеризующая среднюю длину пробега ассоциата до его иммобилизации, м; δ - толщина зоны аномального переноса в пленке, м</p>	<p>Пространственный критерий K_{δ}</p> $K_{\delta} = \frac{\delta}{\delta_{\text{кр}}} \leq 1; \delta = -\lambda \ln \frac{0,1}{(10^{5,8(N_c-1)} - 1)};$ <p>Критерий аномального переноса K_j</p> $K_j = \frac{J_{\text{acc}}}{J_{\text{мол}}}; K_j < 0,1 \text{ молекулярный перенос};$ <p>$0,1 \leq K_j \leq 10$ – смешанный механизм; $K_j > 10$ – перенос по псевдожидкой среде и перенос ассоциатов;</p>
2.1.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_1; t > 0$	<p>Диффузионно-конвективный критерий K_{DV}</p> $K_{DV} = \frac{V\delta}{D_0}; 0,1 \leq K_{DV} \leq 10; \text{ При } V = \frac{dD}{dx} \rightarrow V = \frac{\Delta D}{\Delta x};$ $\frac{D_0}{D_{\phi}} < 0,1$
2.1.1.3	$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta; t > 0$ $D = D^{\text{min}} + (D^{\text{max}} - D^{\text{min}})(1 - \exp[-t/\tau])$	<p>Диффузионно-релаксационный критерий K_{DR}</p> $K_{DR} = \frac{D^{\text{min}}}{D^{\text{max}}}; 0,1 \leq K_{DR} \leq 0,9$
2.2.1	$1. \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_1 \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_1; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; C(x, t) \Big _{x=\delta_1} = f(D_1, V_1, \delta_1, t); 0 < x < \delta_2$ $2. \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_1 \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_1; t > 0;$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_2 \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_2; t > 0$	<p>Диффузионно-конвективный критерий K_{DV}</p> $1. K_{DV_1} = \frac{V_1\delta_1}{D_1}; 0,1 \leq K_{DV_1} \leq 10;$ $K_{DV_2} = \frac{V_1\delta_2}{D_2}; 0,1 \leq K_{DV_2} \leq 0,9;$ <p>При $D_2/D_1 < 0,9$</p> $2. K_{DV_1} = \frac{V_1\delta_1}{D_1}; 0,1 \leq K_{DV_1} \leq 10;$

Продолжение таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
	$J(x, t) \Big _{x = \delta_1} = f(D_1, V_1, \delta_1, t)$	$K_{DV_1} = \frac{V_2 \delta_2}{D_2}; 0,1 \leq K_{DV_2} \leq 10;$ <p>При $V_2/V_1 < 0,9; D_2/D_1 < 0,9$</p>
3.1.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}; 0 < x < \delta; t > 0;$ $C(x, t) \Big _{x = 0} = C^{\max}(1 - \varphi_H) - KS^{\max} \varphi_H \exp[-t/\tau]$	<p>Концентрационный критерий $K_{RC}^{\varphi_H}$</p> $K_{RC}^{\varphi_H} = \frac{J_D}{J_S} = \frac{D_H C^{\max} \tau}{\varphi_H S^{\max} \delta^2}; 0,1 \leq K_{RC}^{\varphi_H} \leq 10$
3.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}; 0 < x < \delta; t > 0$ $C(x, t) \Big _{x = 0} = \left\{ C^{\max} - \frac{KS_H \varphi_H^{\min}}{1 - \varphi_H^{\min}} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \right\} \cdot \{1 - \varphi_H^{\min} - (\varphi_H^{\max} - \varphi_H^{\min}) \exp[-t/\tau]\}$	<p>Концентрационный критерий $K_{RC}^{\varphi_H(t)}$</p> $K_{RC}^{\varphi_H(t)} = \frac{J_D}{J_S} = \frac{D_H C^{\max} \tau}{(\varphi_H^{\max} - \varphi_H^{\min}) \delta^2 S^{\max}}; 0,1 \leq K_{RC}^{\varphi_H(t)} \leq 10$
3.1.3	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}; 0 < x < \delta; t > 0$ $SS = SS_0(1 - \exp[-t/\tau])$	<p>Диффузионно-сорбционный критерий K_{DS}</p> $K_{DS} = \frac{J_D}{J_S} = \frac{DC^{\max} \tau}{\delta^2 S^{\max}}; 0,1 \leq K_{DS} \leq 10$
3.2.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_1; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{S_2^{\max}}{\tau} \exp[-t/\tau]; 0 < x < \delta_2; t > 0$	<p>Диффузионно-сорбционный критерий K_{DS2}</p> $K_{DS2} = \frac{J_{CT} t}{J_S} = \frac{D_1 C_2^{\max}}{\delta_1} / \frac{S_2^{\max}}{2\tau} \delta_2 = \frac{D_1 C_1^{\max} 2\tau}{\delta_1 \delta_2 S_2^{\max}};$ <p>$0,1 \leq K_{DS2} \leq 10;$</p>

Продолжение таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
	$KD_1 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{x = \delta_1} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{x = \delta_1} + \frac{S_2^{\max}}{2\tau} \delta_2 \exp[-t/\tau]$	При $D_2/D_1 < 0,9$
3.2.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{1;3} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q_S \Delta(x - \delta_1); 0 < x < \delta_2; t > 0$ $q_{S2} = (S_2^{\max}/C_{1;3}^{\max} - 1)(1 - C_{\delta_1}/C_{1;3}^{\max}) \frac{D_{1;3} C_{1;3}^{\max}}{\delta_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$	<p>Диффузионно-сорбционный критерий K_{DS}</p> $K_{DS} = \frac{J_{CT\Sigma}}{q_S} = \frac{D_{1;3} C_{1;3}^{\max} \tau}{\delta_2^2 S_2^{\max}}; 0,1 \leq K_{DS} \leq 10$
4.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial SS}{\partial t} - V \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta; t > 0$	<p>Сорбционно-конвективный критерий K_{SV}</p> $K_{SV} = \frac{J_S}{J_V} = \frac{S^{\max} \delta}{\tau V C^{\max}}; 0,1 \leq K_{SV} \leq 10; \text{ При } \frac{V\delta}{D} \approx 1$
4.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_2; t > 0;$ $C(x, t) \Big _{x=0} = C_2^0 \left(1 - \exp\left[-t/\tau_1\right] \right);$ $C(x, t) \Big _{x=\delta_2} = C_2^{\delta_2} \left(1 - \exp\left[-t/\tau_2\right] \right)$	<p>Релаксационный критерий K_R</p> $K_{R1} = \frac{D_2}{V\delta_2} < 0,1;$ $K_{R2} = \frac{J_{S3}}{J_{D2}} = \frac{S^{\max} \delta_3 \delta_2}{\tau D_2 C^{\max}} < 0,1$

Окончание таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
5.1.1.1	$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - q_{\text{хем}} \Delta \left[x - \frac{\delta(t-t_1)}{t_2-t_1} \right];$ $0 < x < \delta; t_1 < t < t_2$	<p>Кинетический критерий K_K</p> $K_K = \left(\frac{J_D}{q_{\text{хем}} \delta} \right) \times \left(\frac{V_D}{V_q} \right) = \frac{D^2 C^{\max} (t_2 - t_1)}{q_{\text{хем}} \delta^4}; K_K < 0,1$
5.1.1.2	$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Kc - V \frac{\partial c}{\partial x};$ $0 < x < \delta; t > 0$	<p>Диффузионно-хемосорбционный критерий K_{DS}</p> $K_{DS} = \frac{J_{CT}}{J_V} = \frac{D}{(1+K)\delta V}; 0,1 \leq K_{DS} \leq 10$
5.2	$\frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - K S_{\text{хем}}^{\max} \exp[-Kt]; 0 < x < \delta_2; t > 0;$ $D_2 \frac{\partial c}{\partial x} \Big _{x = \delta_1} = f_1 (D_1, \delta_1, t)$	<p>Хемосорбционный критерий K_{CS}</p> $K_{CS} = \frac{J_{CT}}{J_{\text{хем}}} = \frac{D_2 C_2^{\max}}{\delta_1^2 K S_{\text{хем}}^{\max}}; 0,1 \leq K_{CS} \leq 10$

Поскольку в принципе переход процессов в реальных системах от одной модели к другой происходит постепенно, а предлагаемые модели дискретны и отражают спектр частных случаев, возможны ситуации, когда процессы проникания описываются сразу двумя моделями. В этих случаях кинетические кривые, полученные расчетным путем (рассчитанные потоки), могут отличаться более чем на 50%, однако доверительные интервалы потоков могут перекрываться. В таких ситуациях можно пользоваться либо обеими моделями, либо более простой из них.

Примером может служить обнаруженный переход от классического молекулярного переноса ряда НМВ через ПНЭП пленки при относительно больших толщинах к аномальному переносу в тонких пленках. Этот переход не происходит скачкообразно, а имеет некоторую промежуточную область, определяемую критической толщиной (толщиной полимера с аномальным переносом) и толщиной пленки в целом, когда по экспериментальным данным еще нельзя сказать, что имеем дело только с аномальным переносом (переносом ассоциатов молекул, переносом по «псевдожидкой» фазе НМВ в полимере). В этом случае правомерно использование и модели с аномальным переносом, и классической модели (табл. 2, мод. 2.1.1.1 и 1.1.1).

Критерием принадлежности модели к аномальному переносу служит критерий K_J . С точки зрения расчетов превышение потоков за счет аномального переноса над молекулярным более чем в 10 раз свидетельствует о превалировании переноса молекул и их ассоциатов через «псевдожидкую» среду НМВ в полимере. Если соотношение между потоком ассоциатов и молекулярной диффузией находится в пределах 0,1...10, то имеем дело со смешанным переносом. Если же K_J меньше 0,1, то считаем процесс классическим.

Подобный же подход используем для отнесения системы диффузант-полимер к трем возможным моделям: диффузионной, диффузионно-конвективной, либо конвективной. Для этого вводим диффузионно-конвективный критерий, который представляет собой отношение скоростей движения фронта набухания (фронта движения «псевдожидкой» среды) к скорости диффузии (табл. 2, мод. 1.1; 2.1.1.2 при D_0/D_ϕ меньше 0,1).

При K_{DV} меньше 0,1 процесс можно отнести к модели молекулярной диффузии.

При K_{DV} больше 0,1, но меньше 10 необходимо пользоваться диффузионно-конвективной моделью.

Случай, когда K_{DV} больше 10, возможен для застеклованных полимеров.

Для систем с медленно набухающими полимерами предложено использовать модель с изменяющимся во времени коэффициентом диффузии $D(t)$. В качестве критерия для применимости этой модели введен диффузионно-релаксационный критерий, который характеризует соотношение значений коэффициентов диффузии в полимере с исходной структурой и в полимере после набухания ($K_{DR} = D^{\min}/D^{\max}$), (см. табл. 2, мод. 2.1.1.3). K_{DR} должен быть больше или равен 0,1 и меньше или равен 0,9. При выходе значений K_{DR} за эти рамки в меньшую сторону используем предыдущую (диффузионно-

конвективную) модель. При выходе в большую сторону - классическую диффузионную модель.

Для многослойных пленок, имеющих слои сильного набухания, также используются диффузионно-конвективные (мод. 2.2.1 (1 или 2), табл. 2), либо диффузионно-релаксационные (мод. 2.1.1.3, табл. 2) критерии.

Для идентификации систем с диффузионно-сорбционными моделями предложены концентрационный (K_{RC}) и диффузионно-сорбционный (K_{DS}) критерии в зависимости от того, какой моделью учитывается процесс дополнительной сорбции (мод. 3.1.1...3.2.2). Подход к количественным значениям критерия тот же, что и описанный ранее. При сопоставлении результатов расчета и экспериментальных данных так же, как и в разобранных ранее случаях, следует учитывать точность эксперимента.

И, наконец, для идентификации систем с моделями, в которых учтена хемосорбция и разрушение за счет химической реакции (мод. 5.1.1.1; 5.1.1.2; 5.2, табл.2), предложенный хемосорбционный (K_{CS}), диффузионно-хемосорбционный (K_{DC}) и кинетический (K_K) критерии.

Поскольку в принципе переход процессов в реальных системах от одной модели к другой происходит постепенно, а предлагаемые модели дискретны и отражают спектр частных случаев, возможны ситуации, когда процессы проникания описываются сразу двумя моделями. В этих случаях кинетические кривые, полученные расчетным путем (рассчитанные потоки), могут отличаться более чем на 50%, однако доверительные интервалы потоков могут перекрываться. В таких ситуациях можно пользоваться либо обеими моделями, либо более простой из них.

Примером может служить обнаруженный переход от классического молекулярного переноса ряда НМВ через ПЭНП пленки при относительно больших толщинах к аномальному переносу в тонких пленках. Этот переход не происходит скачкообразно, а имеет некоторую промежуточную область, определяемую критической толщиной (толщиной полимера с аномальным переносом) и толщиной пленки в целом, когда по экспериментальным данным еще нельзя сказать, что имеем дело только с аномальным переносом (переносом ассоциатов молекул, переносом по «псевдожидкой» фазе НМВ в полимере). В этом случае правомерно использование и модели с аномальным переносом, и классической модели (табл. 2, модели 2.1.1.1 и 1.1.1).

Критерием принадлежности модели к аномальному переносу служит критерий K_J . С точки зрения расчетов превышение потоков за счет аномального переноса над молекулярным более чем в 10 раз свидетельствует о превалировании переноса молекул и их ассоциатов через «псевдожидкую» среду НМВ в полимере. Если соотношение между потоком ассоциатов и молекулярной диффузией находится в пределах 0,1...10, то имеем дело со смешанным переносом. Если же K_J меньше 0,1, то считаем процесс классическим.

Подобный же подход используем для отнесения системы диффузант - полимер к трем возможным моделям: диффузионной, диффузионно-конвективной, либо конвективной. Для этого вводим диффузионно-

конвективный критерий, который представляет собой отношение скоростей движения фронта набухания (фронта движения «псевдожидкой» среды) к скорости диффузии (табл. 2, мод. 1.1; 2.1.1.2 при D_0/D_ϕ меньше 0,1).

При K_{DV} меньше 0,1 процесс можно отнести к модели молекулярной диффузии.

При K_{DV} больше 0,1, но меньше 10 необходимо пользоваться диффузионно-конвективной моделью.

Случай, когда K_{DV} больше 10, возможен для застеклованных полимеров.

Для систем с медленно набухающими полимерами предложено использовать модель с изменяющимся во времени коэффициентом диффузии $D(t)$. В качестве критерия для применимости этой модели введен диффузионно-релаксационный критерий, который характеризует соотношение значений коэффициентов диффузии в полимере с исходной структурой и в полимере после набухания ($K_{DR} = D^{\min}/D^{\max}$), (см. табл. 2, мод. 2.1.1.3). K_{DR} должен быть больше или равен 0,1 и меньше или равен 0,9. При выходе значений K_{DR} за эти рамки в меньшую сторону используем предыдущую (диффузионно-конвективную) модель. При выходе в большую сторону - классическую диффузионную модель.

Для многослойных пленок, имеющих слои сильного набухания, также используются диффузионно-конвективные (мод. 2.2.1 (1 или 2), табл. 2), либо диффузионно-релаксационные (мод. 2.1.1.3, табл. 2) критерии.

Для идентификации систем с диффузионно-сорбционными моделями предложены концентрационный (K_{RC}) и диффузионно-сорбционный (K_{DS}) критерии в зависимости от того, какой моделью учитывается процесс дополнительной сорбции (мод. 3.1.1...3.2.2). Подход к количественным значениям критерия тот же, что и описанный ранее. При сопоставлении результатов расчета и экспериментальных данных так же, как и в разобранных ранее случаях, следует учитывать точность эксперимента.

И, наконец, для идентификации систем с моделями, в которых учтена хемосорбция и разрушение за счет химической реакции (мод. 5.1.1.1; 5.1.1.2; 5.2, табл. 2), предложенный хемосорбционный (K_{CS}), диффузионно-хемосорбционный (K_{DC}) и кинетический (K_K) критерии.

3. Математические модели переноса вредных веществ через защитные материалы

В последние годы по результатам проведенных исследований нами предложено порядка двух десятков математических моделей реальных процессов проникания через различные защитные материалы, полученных методами решения краевых задач математической физики, с целью прогнозирования защитных свойств и конструирования материалов от токсичных веществ (ТВ) и агрессивных технических жидкостей (АТЖ).

Поскольку в предыдущих пунктах уже было обосновано использование тех или иных основных уравнений или процессов, остановимся кратко лишь на некоторых, наиболее интересных из них, к тому же основное внимание уделим способам задачи краевых условий (условий однозначности), получаемым

решениям и границам применимости моделей. Сами итоговые уравнения для концентрационных полей диффузионных потоков и интегральных количеств проникшего вещества здесь не приводим из-за громоздкости математических выражений для формата публикации в журнале.

Далее обсуждаем математические модели и реальные системы в виде схематичного изображения процессов, краевых задач и решений, получаемых методом интегральных преобразований для концентрационных профилей НМВ в материалах на разные моменты времени, потоков диффузантов через материалы и выражений для количества, прошедшего через материалы (либо вышедшего из них в результате десорбции) вещества.

В задачах, использующих диффузионно-конвективные модели (перенос физически активных сред через эластомеры и эластопласты), граничное условие на контактирующей поверхности удобно и целесообразно задавать в виде концентрационной функции (чаще это C^{\max} , равное const), то есть граничным условием первого рода.

С точки зрения соответствия реальному процессу такой подход оправдан, так как в этих случаях константа скорости набухания элементарного поверхностного слоя равна $(0,5...1,0) \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$ или время набухания до 0,5 М равно 100...200 с.

На тыльной границе материала наиболее удобно задавать условия равенства концентрации НМВ $C_{\delta} = 0$. Такое условие соответствует реальному условию в том случае, когда в лабораторном эксперименте для оценки проникшего вещества используется метод сорбционных подложек. При этом частота замены подложек должна обеспечивать нулевую концентрацию на тыльной стороне материала.

Другим методом задачи граничного условия на тыльной поверхности является граничное условие третьего рода, характеризующее равенство потока НМВ через тыльную поверхность материала и потока за счет массоотдачи в газовую среду. Такой способ задачи граничного условия соответствует экспериментальной методике, основанной на обдуве тыльной стороны материала газовым потоком и последующим его анализом. Однако решение краевой задачи с таким граничным условием относительно концентрации и потока количества вещества заметно усложняются.

На примере сильно набухающих полимеров, таких как НК и СКН в ХССУ, было показано, что кинетические кривые проникания, получаемые с использованием метода сорбционных подложек и метода обдува газового потока (при соответствующей скорости обдува) практически совпадают. В связи с этим считаем, что при сравнении расчетных и экспериментальных данных, полученных обоими методами, можно пользоваться решениями краевых задач с нулевой концентрацией на тыльной границе.

Модель проникания, учитывающая изменение коэффициента диффузии во времени, относительно несложна в работе. Решения относительно концентрационного поля в материале и потока НМВ через материал достаточно просты. Лишь итоговое выражение для количества прошедшего через материал вещества имеет в качестве одного из членов сложный интеграл.

Появление сложного для аналитической обработки подынтегрального выражения обусловлено способом задания зависимости коэффициента диффузии от времени.

Модели процессов переноса, осложненных дополнительной сорбцией, имеют в краевых задачах функции «стока» в виде экспонент. Такой вид задания функций «стока» (поглощения) был обоснован нами ранее. Причем длительность работы «стоков» (сорбирующих центров в элементарных слоях материала) характеризуется константой времени τ (с), зависящей от концентрации «стоков» в материале. Необходимо отметить также, что функцию «стока» следует учитывать не только в основном уравнении процесса, но и в условии для лобовой границы сорбирующего слоя, так как процессы сорбции происходят и на самой границе.

В модели, где, наряду с сорбцией из-за избытка НМВ, происходит движение фронта набухания, и на лобовой границе практически мгновенно устанавливается максимально высокая концентрация НМВ, сорбцию не учитываем.

При моделировании процессов переноса через армированные и наполненные материалы необходимо учитывать объемную долю частиц наполнителя и пористость.

При моделировании сорбционных процессов в наполненных непроницаемыми дисперсными и проницаемыми (полимерными) частицами следует учитывать процессы «релаксации» (постепенного изменения) концентрации с помощью уравнения гиперболического типа. Естественно, что на границах из-за процесса сорбции должна учитываться «релаксация» концентрации и «релаксация» объема непроницаемой части наполнителя, изменение объемной доли пор.

Оригинальные модели переноса могут быть предложены с использованием дельта-функции Дирака. Эта функция, являясь ступенчатой, позволяет задавать фиксированный, либо движущийся «сток» вещества за счет сорбции или химической реакции.

В модели, в которой, ввиду высокой сорбирующей способности второго слоя и равенства коэффициентов диффузии через все три слоя на стационарной стадии процесса переноса, толщина второго слоя принимается равной нулю, а координатой функции «стока» определена толщина первого слоя.

В некоторых моделях дельта-функция задает движущуюся границу разрушения материала за счет химической реакции. Начало разрушения задается временем с момента контакта НМВ и материала до начала активного процесса разрушения. За этот период по толщине материала формируется соответствующий профиль концентрации НМВ, который задается решением классической диффузионной задачи.

Таким образом, на основании предложенных математических моделей формируется ядро расчетной системы для прогнозирования защитных свойств материалов средств индивидуальной защиты и конструирования защитных систем.

Основы подхода, учитывающие спектр особенностей процессов и их протекания, изложены нами в работе [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящем сообщении:

- Показаны основные модели исследованных нами диффузионных систем и их главные отличительные признаки, отражающие наши представления о физико-химических процессах, протекающих в них.
- Предложены конкретные приложения краевых задач уравнений математической физики для исследованных нами диффузионных систем на базе анализа ранее предложенных различными авторами в области массо- и теплопереноса, сделанного нами в публикации 2019 года.
- На базе сравнения количественных значений основных показателей и параметров диффузионных и сорбционных процессов обоснованы доминирующие процессы и критерии выбора частных вариантов моделей.
- Предложены выражения для расчета критериев и отнесения экспериментально исследованных диффузионных систем к той или иной частной модели.
- На основе сформированных краевых задач, отвечающих исследованным диффузионным системам, получены математические выражения для концентрационных полей в материалах, диффузионные потоки через них, интегральные значения количества проникшего вещества.
- На основе предложенных физических и математических моделей сформировано ядро расчетной системы для прогнозирования защитных свойств материалов средств индивидуальной защиты и конструирования защитных систем от токсичных и агрессивных веществ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Гореленков В.К. (2019). Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами. Химическая безопасность, 3(2), 20–36. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16011>.
2. Barrer, R.M. (1949). Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions. *Trans. Faraday Soc.*, 45, 358. <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. Crank, J. (1956). *The Mathematic of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
4. Хванг С.Т., Каммермейер К. (1981). *Мембранные процессы разделения*. М.: Химия.
5. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. (1982). *Массопередача*. М.: Химия.
6. Чалых А.Е. (1987). *Диффузия в полимерных системах*. М.: Химия.
7. Карташов Э.М. (1985). *Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. Уч. пособие. 2 изд. доп.* М.: Высшая школа.

8. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. (1993). *Диффузия в химико-технологических процессах*. М.: Химия.
9. Астарита Д.Ж. (1971). *Массопередача с химической реакцией*. Л.: Химия.
10. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. (1979). *Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах*. М.: Химия.
11. Карташов Э.М. (2001). *Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел*. М.: Высшая школа.
12. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. (2010). *Диффузия в химико-технологических процессах*. М.: Колос.
13. Манин В.Н., Громов А.Н. (1980). *Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации*. Л.: Химия.
14. Николаев Н.И. (1980). *Диффузия в мембранах*. М.: Химия.
15. Рейтлингер С.А. (1974). *Проницаемость полимерных материалов*. М.: Химия.

References:

1. Gorelenkov, V.K. (2019). Mathematical models for the design of composite materials with barrier properties, *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 20–36. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16011>.
2. Barrer, R.M. (1949). Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions. *Trans. Faraday Soc.* 45, 358. <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. Crank, J. (1956). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
4. Hwang, S.T. & Kammermeyer, K. (1975). *Membranes in Separation Techniques of Chemistry*. N.Y.: Wiley Interscience.
5. Sherwood, T.K., Pigford, R.L., & Wilke, C.R. (1987). *Mass transfer*. N.Y.: McGraw-Hill Inc., 1975.
6. Chalykh, A.E. (1987). Diffusion in polymer systems. М.: Khimiya (in Russ.).
7. Kartashov, E.M. (1985). Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. Manual. 2 Ed. М.: Vysshaya shkola (in Russ.).
8. Rudobashta, S.P. & Kartashov, E.M. (1993). Diffusion in chemical engineering processes. М.: Khimiya (in Russ.).
9. Astarita, G. (1967). *Mass transfer with chemical reaction*. Amsterdam, London: Elsevier.
10. Moiseev, Yu.V. & Zaikov, G.E. (1979). Chemical stability of polymers in aggressive media. М.: Khimiya (in Russ.).
11. Kartashov, E.M. (2001). Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. М.: Vysshaya shkola (in Russ.).
12. Rudobashta, S.P. & Kartashov, E.M. (2010). Diffusion in chemical engineering processes. М.: Kolos (in Russ.).
13. Manin, V.N. & Gromov, A.H. (1980). Physico-chemical resistance of polymeric materials under operating conditions. Л.: Khimiya (in Russ.).
14. Nikolaev, N.I. (1980). Diffusion in membranes. М.: Khimiya (in Russ.).
15. Reitlinger, S.A. (1974). Permeability of polymeric materials. М.: Khimiya, (in Russ.).



Очистка растворов от ионов никеля(II) при использовании в качестве коагулянта сульфата железа(II)

О. Д. Линников¹✉, И. В. Родина¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Екатеринбург, Россия, e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию: 15.02.2021 г.; после доработки: 15.03.2021 г.; принята в печать: 18.03.2021 г.

Аннотация – Представлены результаты по исследованию возможности использования коагулянта сульфата железа(II) для очистки загрязненных растворов не только от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей, но также и от присутствующих в них ионов никеля(II). Исследования были проведены при комнатной температуре на модельном растворе сульфата натрия (400 мг/л), имитирующем загрязненные природные и сточные воды. Установлено, что удаление ионов никеля из модельного раствора образующимся в нем осадком гидроксида железа(III) при pH=8 с удовлетворительной точностью описывается изотермой Фрейндлиха и уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. Найденная величина сорбционной емкости гидроксида железа(III) по отношению к ионам никеля составляет 833,4 мг/г, что значительно превосходит аналогичные сорбционные емкости многих минеральных и угольных сорбентов. Полученные данные позволяют подбирать требуемую концентрацию коагулянта FeSO₄ для достижения заданной глубины очистки загрязненных растворов от ионов никеля.

Ключевые слова: коагулянты, сульфат железа(II), никель, соосаждение, сорбция, уравнение Ленгмюра.

Technologies for elimination of chemical hazards

Purification of solutions from nickel(II) ions when using iron(II) sulfate as a coagulant

Oleg D. Linnikov¹✉ and Irina V. Rodina¹

¹Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia, e-mail: linnikov@mail.ru

Received: February 15, 2021; Revised: March 15, 2021; Accepted: March 18, 2021

Abstract – The results of studying the possibility of using a coagulant of iron(II) sulfate for cleaning contaminated solutions not only from insoluble coarse and colloidal impurities, but also from the nickel(II) ions present in them are presented. The studies were carried out at room

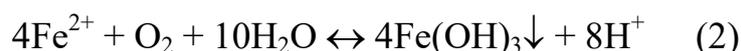
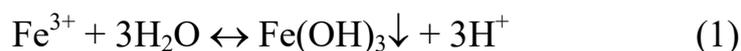
temperature on a model sodium sulfate solution (400 mg/L), simulating polluted natural and waste waters. It was found that the removal of nickel ions from the model solution by the precipitate of iron(III) hydroxide formed in it at pH=8 is described with satisfactory accuracy by the Freundlich isotherm and the Langmuir equation for monomolecular adsorption. The found value of the sorption capacity of iron(III) hydroxide in relation to nickel ions is 833.4 mg/g, which significantly exceeds the similar sorption capacities of many mineral and carbon sorbents. The data obtained make it possible to select the required concentration of the coagulant FeSO₄ to achieve a given depth of purification of contaminated solutions from nickel ions.

Keywords: polymerization, vinyl chloride, ethylene, polyvinyl chloride, copolymers.

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические коагулянты на основе солей железа (FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ и FeCl₃) уже давно применяются для очистки загрязненных вод от различных нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей [1–3]. Основное их достоинство заключается в том, что они не чувствительны к температуре очищаемой воды и могут использоваться для осветления вод различного солевого состава в широком диапазоне pH [1–3]. Кроме того, в некоторых случаях они по эффективности существенно превосходят коагулянты на основе солей алюминия [4, 5]. Причем сульфат железа(II) по своей коагулирующей способности может быть более эффективным, чем хлорид железа(III) [5]. Так, осветление суспензии диоксида титана с помощью сульфат железа(II) протекает примерно за 1,5 мин, а при использовании хлорида железа(III) на это требуется почти 6,5 мин [5].

Коагулирующее действие солей железа обусловлено протеканием реакции их гидролиза в водном растворе с образованием хлопьевидного осадка гидроксида железа(III)[1-4]:



Как видно, гидролиз солей железа(III) протекает по реакции (1), а солей железа(II) – по уравнению (2). Последняя реакция является обобщенной и на самом деле описывает два последовательных процесса, имеющих место в водном растворе: (1) окисление ионов железа(II) растворенным в воде кислородом воздуха до ионов железа(III) и (2) последующий гидролиз образовавшихся в растворе ионов Fe³⁺ по уравнению (1). Скорость окисления ионов железа(II) может быть ускорена за счет аэрации воздухом очищаемого раствора.

Следует добавить, что при использовании солей железа в качестве коагулянтов часто возникает необходимость дополнительного подщелачивания очищаемого раствора, так как вследствие протекания гидролиза этих солей по реакциям (1) и (2) раствор подкисляется и может произойти сдвиг его pH в кислую область.

Эксперименты показывают, что размер формирующихся при гидролизе солей железа хлопьев осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет десятки микрон [1, 5]. При этом они представляют собой агрегаты из более мелких аморфных частиц нанометрового размера, химический состав и структура которых не всегда соответствует формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [6–9]. Поэтому используемый в литературе термин «гидроксид железа(III)» является очень условным. Вместо него также употребляют другие термины: «гидратированный оксид железа(III)», «ферригидрит» и т.п.

По литературным данным, наряду с удалением из воды коллоидно-дисперсных загрязнений неорганические коагулянты могут очищать растворы и от истинно растворенных веществ, в частности, от анионов и катионов тяжелых металлов [1, 3, 10–13]. Однако опубликованные в литературе результаты по этому вопросу очень противоречивы. Кроме того, сведения о каких-либо количественных характеристиках этого процесса в условиях коагуляционной очистки загрязненных вод от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей в литературе отсутствуют. Это затрудняет подбор типа и дозы коагулянта для удаления из растворов нежелательных растворимых примесей. Настоящая работа является попыткой заполнить этот пробел. В ней исследовано влияние такого достаточно широко используемого неорганического коагулянта как железный купорос ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) на очистку загрязненного раствора от ионов никеля при $\text{pH}=8$. Как известно, ионы никеля имеют очень низкие ПДК для питьевой воды (0,1 мг/л) и вод рыбохозяйственного назначения (0,01 мг/л). Поэтому проблема очистки загрязненных растворов от них очень актуальна. Выбор же значения $\text{pH}=8$ для проведения коагуляции обусловлен с одной стороны требованиями нормативных документов для химического состава питьевой воды, а также вод, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного значения, а с другой – при этом значении pH окисление, гидролиз и последующее формирование осадка гидроксида железа(III) пройдет быстрее и более полно, чем при $\text{pH}=7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были проведены в лабораторных условиях при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) на модельном растворе, который представлял собой раствор сульфата натрия с концентрацией 400 мг/л. Этот раствор имитировал природные сульфатные шахтные воды и некоторые типы промышленных промывных сточных вод травления. Концентрация ионов никеля(II) в модельном растворе менялась от 3,13 до 10 мг/л. Такой выбор диапазона концентраций ионов никеля был обусловлен необходимостью полного исключения возможного их выпадения в осадок в виде гидроксида при повышении pH модельного раствора до значения 8 [14] в ходе последующих экспериментов по коагуляционной очистке.

Перед проведением основных опытов были выполнены предварительные эксперименты по оценке времени, необходимого для завершения процесса удаления ионов никеля из модельного раствора после введения в него коагулянта FeSO_4 . В этих опытах в модельный раствор с концентрацией ионов

никеля в нем 6,25 мг/л, при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке, вводили раствор FeSO_4 (5 г/л по Fe^{2+}) так, чтобы содержание ионов железа(II) в модельном растворе составило 50 мг/л. Затем туда же добавляли раствор гидроксида натрия (5-10 г/л) для повышения рН до значения 8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 30, 60 и 120 мин. При этом его рН поддерживали на постоянном значении равном 8 растворами NaOH и H_2SO_4 . Затем перемешивание прекращали и образовавшийся осадок гидроксида железа(III) отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр. В фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов никеля(II), а также общее содержание железа. Часть экспериментов была выполнена при аэрации модельного раствора воздухом. Для аэрации использовался воздушный насос/компрессор для аквариумов. Скорость подачи воздуха составляла 60 л/ч.

При исследовании удаления ионов никеля образующимся осадком гидроксида железа(III) в модельный раствор с заданной концентрацией ионов никеля в нем, при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой, вводили раствор FeSO_4 , а следом добавляли раствор NaOH (5–10 г/л) до значения рН=8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 60 мин. При этом его рН также поддерживали на постоянном уровне при значении равном 8. Затем перемешивание прекращали и, как и выше, производили фильтрование раствора через бумажный фильтр. В фильтрате также определяли остаточную концентрацию ионов никеля(II) и общее содержание железа. Было выполнено несколько серий таких опытов с начальной концентрацией ионов железа(II) в модельном растворе 12,5, 25, 50 и 100 мг/л, и концентрацией ионов никеля в нем 3,13, 6,25 и 10 мг/л.

Объем раствора NaOH , необходимый для подщелачивания модельного раствора до значения рН=8, определяли в предварительных экспериментах.

Величину рН во всех опытах контролировали и поддерживали на постоянном уровне с помощью рН-метра АНИОН 4100. При этом электроды рН-метра были постоянно погружены в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Фильтрование растворов производили с помощью бумажного фильтра «синяя лента». Длительность фильтрования составляла около 30 мин.

При определении концентрации ионов никеля(II) в растворе, чтобы исключить возможное искажение результатов анализа при фильтровании из-за сорбции части ионов никеля на бумажном фильтре, первые порции отфильтрованных растворов объемом около 50 мл отбрасывали и для анализа брали оставшиеся объемы фильтратов. Определение концентрации ионов никеля производили на фотоколориметре КФК-2 фотоколориметрическим методом с диметилглиоксимом [15]. Всего делали по три параллельных определения концентрации ионов никеля в растворе. Полученные результаты усредняли.

Содержание ионов железа(II) в растворе, а также в некоторых случаях ионов никеля, определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 8000 фирмы Perkin Elmer (USA-Canada).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение концентрации ионов никеля(II) в модельном растворе при гидролизе в нем коагулянта FeSO_4 и последующем образовании осадка гидроксида железа(III) показано на рисунке 1. Как видно, уже через 30 мин с начала процесса остаточная концентрация ионов никеля в растворе практически выходит на равновесное значение и в дальнейшем уже почти не меняется, что указывает на завершении процесса удаления ионов никеля из модельного раствора. Экспериментальные точки для опытов с аэрацией модельного раствора воздухом и без нее практически совпадают между собой. Это свидетельствует о том, что растворенного в модельном растворе кислорода воздуха хватает для окисления ионов железа(II) до ионов железа(III), а также об окончании процесса образования и формирования в растворе осадка гидроксида железа(III). Последнее также подтверждают и результаты анализа растворов на общее содержание в них железа. Так, через 30 мин после введения FeSO_4 в модельный раствор общая концентрация ионов железа в нем не превышала 0,3 мг/л.

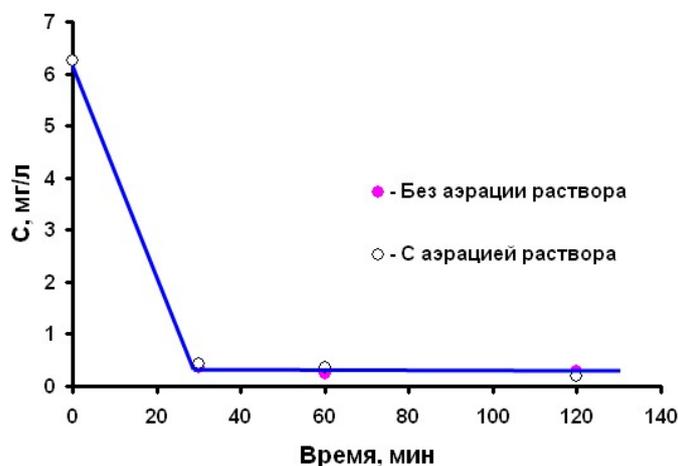


Рис. 1. Влияние длительности перемешивания модельного раствора на остаточную концентрацию ионов никеля(II) в нем при образовании осадка гидроксида железа(III) в результате гидролиза при $\text{pH}=8$ сульфата железа(II). Начальная концентрация ионов железа(II) в модельном растворе - 50 мг/л. С – концентрация ионов никеля в растворе.

Fig. 1. Influence of the duration of stirring the model solution on the residual concentration of nickel(II) ions in it during the formation of a precipitate of iron(III) hydroxide as a result of hydrolysis at $\text{pH}=8$ of iron(II) sulfate. The initial concentration of iron(II) ions in the model solution is 50 mg/L. C is the concentration of nickel ions in solution.

Из рисунка 1 видно, что в результате гидролиза FeSO_4 и последующего образования в модельном растворе осадка гидроксида железа(III) концентрация ионов никеля в растворе снизилась примерно в двадцать раз, с 6,25 мг/л до 0,2–0,4 мг/л.

С учетом зависимости на рисунке 1, в дальнейших экспериментах длительность перемешивания модельного раствора с образующимся осадком гидроксида железа(III) была увеличена до 60 мин, чтобы гарантировано завершать процесс коагуляционной очистки в равновесных условиях.

На рисунке 2 показана зависимость остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе от начальной концентрации ионов железа(II),

введенных в раствор. Как видно, с увеличением концентрации ионов железа(II), введенных в раствор в начале опыта, остаточная концентрация ионов никеля в нем последовательно уменьшается. Так, при начальной концентрации железа(II) в модельном растворе 25 мг/л концентрация ионов никеля в нем падает почти в 10-20 раз, с 10 мг/л до 0,64 мг/л, с 6,25 мг/л до 0,52 мг/л и с 3,13 мг/л до 0,27 мг/л (рис. 2а). При начальной концентрации ионов железа(II) в растворе 50 мг/л остаточная концентрация никеля в нем составляет уже, соответственно, 0,47, 0,25 и 0,12 мг/л. При дальнейшем повышении начальной концентрации железа(II) в растворе до 100 мг/л остаточная концентрация ионов никеля в нем также продолжает снижаться (рис. 2б).

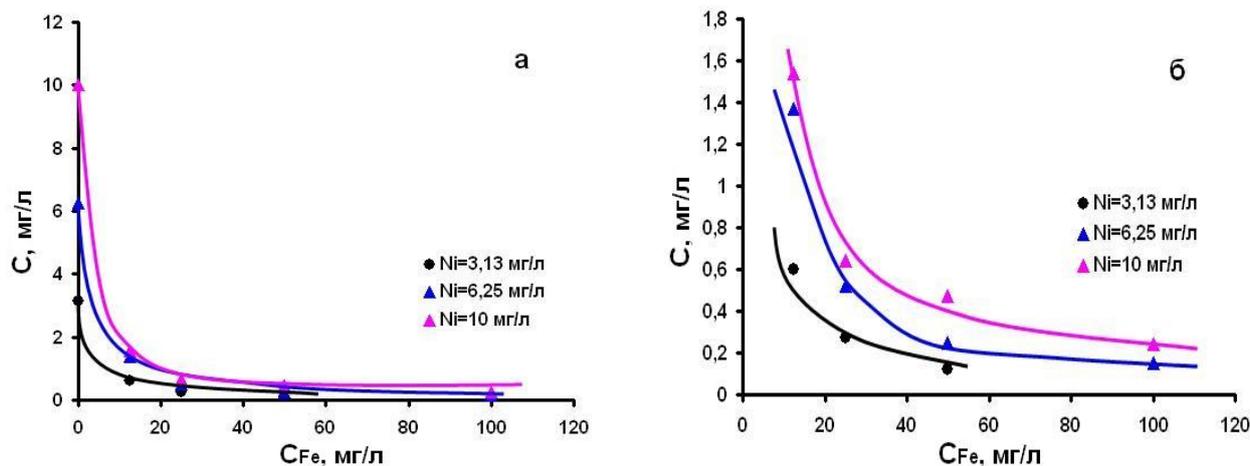


Рис. 2. Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при образовании в нем при pH=8 осадка гидроксида железа(III) в результате гидролиза коагулянта FeSO₄: а – общий характер снижения концентрации ионов никеля в растворе с ростом начальной концентрации ионов железа(II) введенных в раствор (полные кривые); б – нижние участки кривых с рис. 2а при C<1,8 мг/л, показывающие более детально изменение концентрации ионов никеля в растворе. C_{Fe} – начальная концентрация ионов железа(II) в растворе.

Fig. 2. Change in the residual concentration of nickel ions in the model solution during the formation of iron(III) hydroxide precipitate in it at pH=8 as a result of hydrolysis of the coagulant FeSO₄: a is the general nature of the decrease in the concentration of nickel ions in the solution with an increase in the initial concentration of iron(II) ions introduced into the solution (full curves); b is the lower sections of the curves from Fig. 2a at C<1.8 mg / L, showing in more detail the change in the concentration of nickel ions in the solution. C_{Fe} is the initial concentration of iron(II) ions in solution.

Наблюдаемое снижение концентрации ионов никеля в растворе можно объяснить следующим образом.

1. При гидролизе ионов железа(II) и последующем образовании осадка гидроксида железа(III) происходит соосаждение ионов никеля с этим осадком за счет протекания процесса хемосорбции, в результате которого формирующийся осадок гидроксида железа(III) необратимо поглощает ионы никеля из раствора путем образования с ними смешанного соединения или частичного включения их в свою структуру с образованием твердого раствора.

2. Снижение концентрации ионов никеля в модельном растворе обусловлено их адсорбцией на поверхности образующегося осадка гидроксида железа(III).

В последнем случае изменение концентрации ионов никеля в растворе при образовании в нем разных количеств осадка гидроксида железа(III) должно описываться известными изотермами адсорбции. При этом следует, конечно, принять во внимание возможное искажение этих зависимостей из-за особенностей формирования осадка гидроксида железа(III). В частности, на его морфологию и удельную поверхность сильное влияние должен оказывать способ создания пересыщения в растворе (концентрации реагентов, условия их смешения и т.п.).

В проведенных экспериментах пересыщение создавалось за счет добавления в модельный раствор щелочи при его перемешивании магнитной мешалкой. Поэтому полной воспроизводимости условий перемешивания и подачи щелочи в модельный раствор от опыта к опыту добиться было очень трудно. Вследствие этого возможен существенный разброс экспериментальных точек на рассчитанных изотермах сорбции. Еще следует иметь в виду, что возможно также одновременное протекание как процесса хемосорбции, так и адсорбции, что имеет место, например, при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом [16]. При этом если вклад хемосорбции в общий процесс поглощения ионов никеля осадком гидроксида железа(III) является небольшим, то изотерма сорбции будет также с удовлетворительной точностью описываться классическими изотермами адсорбции.

Изотерма сорбции ионов никеля на образующемся при гидролизе FeSO_4 осадке гидроксида железа(III) показана на рисунке 3. Отметим, что величина сорбции A на этом рисунке имеет размерность мг/(мг Fe). Это означает, что расчет сделан на начальную концентрацию ионов железа(II) в растворе, а не на концентрацию в нем осадка гидроксида железа(III), который в данном случае является сорбентом:

$$A = \frac{C_{in} - C}{C_{Fe}} \quad (3)$$

где C_{in} – начальная концентрация ионов никеля в растворе, мг/л.

Такой выбор расчета величины A обусловлен удобством последующего использования полученных результатов в технологических расчетах.

Из рисунка 3 видно, что полученную зависимость можно отнести к типичным изотермам L-типа. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции (4) и эмпирическим уравнением Фрейндлиха (5) [17]:

$$A = A_{\infty} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (4)$$

$$A = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

где A_{∞} – емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/(мг Fe); K_L – константа адсорбционного равновесия, л/мг; K_F – коэффициент пропорциональности; n – показатель степени ($n > 1$).

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ
КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)

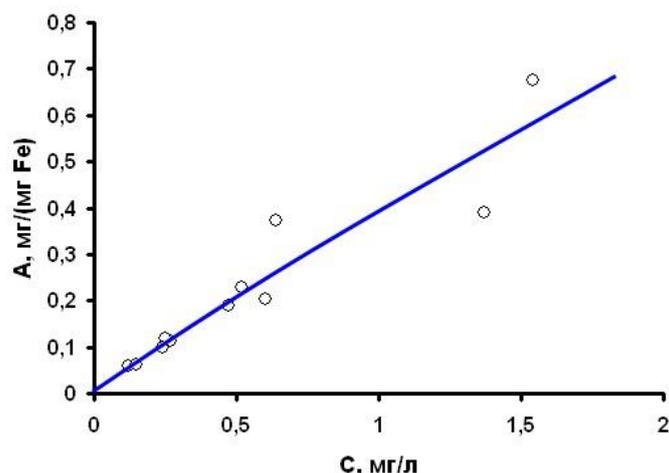


Рис. 3. Зависимость величины сорбции ионов никеля на образующемся при pH=8 осадке гидроксида железа(III) от их остаточной концентрации в растворе.

Fig. 3. Dependence of the sorption value of nickel ions on the precipitate of iron(III) hydroxide formed at pH=8 on their residual concentration in the solution.

Линейные формы уравнений (4) и (5) имеют, соответственно, следующий вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K_L} \cdot \frac{1}{C} \quad (6)$$

$$\lg A = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C \quad (7)$$

Результаты обработки полученных экспериментальных данных в координатах уравнений (6) и (7) показаны на рисунках 4 и 5.

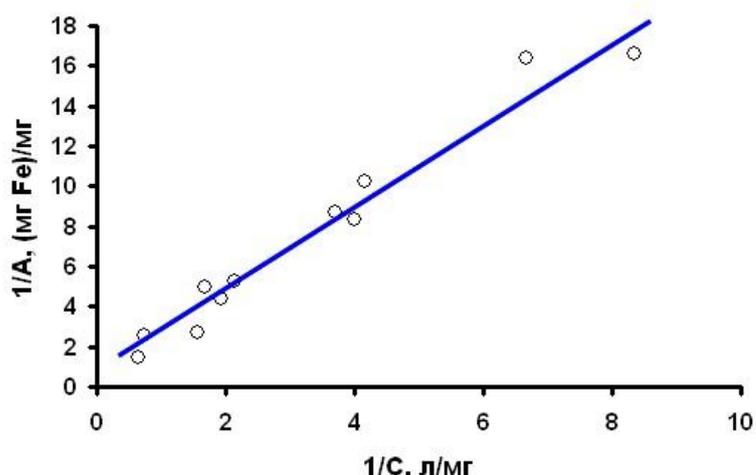


Рис. 4. Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля образующимся в растворе при pH=8 осадком гидроксида железа(III) в координатах уравнения (6).

Fig. 4. Experimental data on the sorption of nickel ions formed in the solution at pH=8 by the precipitate of iron(III) hydroxide in the coordinates of equation (6).

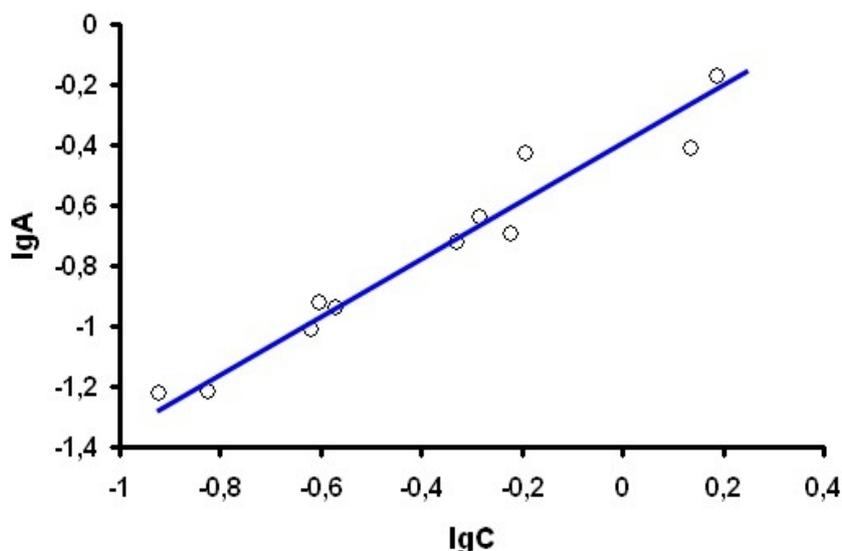


Рис. 5. Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля образующимся в растворе при pH=8 осадком гидроксида железа(III) в координатах уравнения (7).

Fig. 5. Experimental data on the sorption of nickel ions formed in the solution at pH=8 by the precipitate of iron(III) hydroxide in the coordinates of equation (7).

Как видно, обе классические изотермы адсорбции с удовлетворительной точностью описывают полученную экспериментальную зависимость сорбции ионов никеля(II) на образующемся в результате гидролиза соли FeSO_4 при pH=8 осадке гидроксида железа(III). Параметры изотерм приведены в таблице 1.

Сравнение коэффициентов корреляции уравнений (6) и (7) (см. табл. 1) показывает, что они практически совпадают, т.е. оба уравнения примерно с одинаковой точностью описывают экспериментальные результаты по сорбции ионов никеля осадком гидроксида железа(III), и ни одному из них нельзя отдать предпочтение.

Таблица 1. Параметры изотерм адсорбции ионов никеля при pH=8 осадком гидроксида железа(III), образовавшимся при гидролизе сульфата железа(II) (R – коэффициент корреляции)

Table 1. Parameters of the adsorption isotherms of nickel ions at pH=8 by the precipitate of iron(III) hydroxide formed during the hydrolysis of iron (II) sulfate (R is the correlation coefficient)

Изотерма Ленгмюра	
A_{∞} , мг/(мг Fe)	1,593
K_L	0,2987
R	0,983
Изотерма Фрейндлиха	
K_F	0,391
n	1,092
R	0,974

Это довольно типичная ситуация. Однако в отличие от выражения (5) параметры уравнения Ленгмюра имеют понятный физический смысл, что

позволяет их сравнить с опубликованными в литературе данными по сорбции ионов никеля другими сорбентами. Так, если пересчитать емкость монослоя A_{∞} (см. табл. 1) в привычные единицы, на грамм гидроксида железа(III), выполняющего в данном случае роль сорбента, то получим значение 833,4 мг/г. Это достаточно высокая величина. Сравнение с литературными данными показывает, что сорбционная емкость многих минеральных и угольных сорбентов по ионам никеля примерно на 1-2 порядка ниже этого значения. Так, сорбционная емкость минерального фильтрующего материала МС в отношении ионов никеля составляет около 2,3-4,4 мг/г [18, 19], а ряда угольных сорбентов лежит в пределах 2,4-62,5 мг/г [20-22].

Следует заметить, что уравнение Ленгмюра предполагает наличие динамического равновесия между сорбентом и сорбатом и не может описывать экспериментальные данные при протекании процесса хемосорбции. Поэтому можно сделать вывод, что снижение концентрации ионов никеля в модельном растворе обусловлено в основном их адсорбцией на поверхности образующегося осадка гидроксида железа(III). При этом, конечно, не исключено частичное небольшое соосаждение ионов никеля с гидроксидом железа(III) за счет образования смешанного соединения, например, феррита никеля, но вклад этого хемосорбционного процесса является, по-видимому, несущественным.

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для коагуляционной очистки загрязненных растворов от ионов никеля с помощью сульфата железа(II). Для этой цели уравнение (4), с учетом формулы (3), может быть приведено к виду:

$$C = C_{in} - \frac{A_{\infty} \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} C_{Fe} \quad (8)$$

После ряда преобразований выражения (8) получается обычное полное квадратное уравнение, решением которого относительно C являются два корня, но из них по физическому смыслу подходит только один:

$$C = \frac{1}{2K_L} (-b + \sqrt{b^2 + 4K_L C_{in}}), \quad (9)$$

где $b = 1 - K_L \cdot C_{in} + A_{\infty} \cdot K_L \cdot C_{Fe}$.

Формула (9) позволяет подобрать концентрацию коагулянта $FeSO_4$, необходимую для очистки загрязненного раствора от ионов двухвалентного никеля до требуемой их остаточной концентрации в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование в качестве коагулянта сульфата железа(II) позволяет очищать загрязненные растворы не только от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей, но также и от присутствующих в

них ионов никеля. Удаление ионов никеля из раствора образующимся в нем осадком гидроксида железа(III) при pH=8 с удовлетворительной точностью описывается изотермой Фрейндлиха и уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции. Найденная величина сорбционной емкости гидроксида железа(III), полученного при гидролизе сульфата железа(II) при pH=8 по отношению к ионам никеля, составляет 833,4 мг/г, что почти на 1-2 порядка выше аналогичных величин для ряда минеральных и угольных сорбентов. Полученные данные позволяют подбирать требуемую концентрацию коагулянта FeSO₄ для достижения заданной глубины очистки загрязненных растворов от ионов никеля.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект №20-48-660038.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out in accordance with scientific and research plans and state assignment of the Institute of Solid Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Science and also supported by Government of the Sverdlovsk region and the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 20-48-660038).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Бабенков Е.Д. (1977). *Очистка воды коагулянтами*. М.: Наука.
2. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. (2005). *Коагуляция в технологии очистки природных вод*. М.: Науч. изд.
3. Качалова Г.С. (2019). Коагуляционно-сорбционная очистка сточных вод. *Вода и экология: проблемы и решения*, 2(78), 32–39. <https://doi:10.23968/2305-3488.2019.24.2.32-39>
4. Бойкова Т.Е., Богданович Н.И., Воронцов К.Б., Мауричева Т.С., Долгобородова С.Н., Короткий В.П. (2019). Применение в качестве коагулянта сернокислого железа(III) при водоподготовке в целлюлозно-бумажной промышленности. *Экология и промышленность России*, 23(2), 30–35. <https://doi:10.18412/1816-0395-2019-02-30-35>
5. Линников О.Д., Родина И.В., Аксенов В.И., Никулин В.А., Пецура С.С. (2009). Сравнение коагулирующей активности алюмо- и железосодержащих реагентов. *Водоснабжение и санитарная техника*, №12, 38–41.
6. Чалый В.П. (1972). *Гидроокиси металлов*. Киев: Наукова думка.
7. Д.Г. Клещев, А.И. Шейкман, Р.Н. Плетнев. (1990). Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск: УрО АН СССР.
8. Jambor J.L., Dutrizac J.E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem. Rev.*, 98(7), 2549–2585.

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ
КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)

9. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Назирмадов Б. (1986). Электронно-микроскопическое изучение механизма реакций осаждения гидроксида железа. *Журнал физической химии*, 60(7), 1653–1657.
10. Печенюк С.И. (1992). Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами. *Успехи химии*, 61(4), 711–733.
11. Yang R., Tao J., Huang Q., Tie B., Lei M., Yang Y., Du H. (2019). Co-adsorption of Cd(II) and Sb(III) by ferrihydrite: a combined XPS and ITC study. *Journal of Soil and Sediments*. 19. 1319–1327. <http://doi.org/10.1007/s11368-018-2140-y>
12. Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходяшев Н.Б. (2011). Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа. *Вестник пермского университета*, 2(2), 60-87.
13. Esmadi F., Simm J. (1995). Sorption of cobalt(II) by amorphous ferric hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, 265–270.
14. Лурье Ю.Ю. (1989). *Справочник по аналитической химии*. Москва. Химия.
15. Новиков Ю.В., Ласточкин К.О., Болдина З.Н. (1990). *Методы исследования качества воды водоемов*. Изд. 2-е, дополненное и переработанное. М.: Медицина.
16. Линников О.Д. (2021) Закономерности сорбции ионов хрома(VI) магнетитом (обзор). *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 57(2), 115–140. <https://doi.org/10.31857/S0044185621020078>
17. Фролов Ю.Г. (1982). *Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы)*. М.: Химия.
18. Линников О.Д., Родина И.В. (2020). Сорбция ионов никеля(II) фильтрующим минеральным материалом МС. *Химическая технология*, 21(5), 199–204. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-5-199-204>
19. Фоминых И.М. Автореф. дис.... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006.
20. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. (2011). Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными сорбентами. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 11(3), 350–356. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20110309.pdf>
21. Sivrikaya S., Albayrak S., Imamoglu M., Gundogdu A. et al. (2012). Dehydrated hazelnut husk carbon: a novel sorbent for removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *Desalination and water treatment*, 50, 2–13. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708234>
22. Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. (2020). Synthesis of nanostructured carbon materials with different morphology of aggregates and their sorption properties with respect to nickel(II) ions. *Solid state Sciences*, 108, 106429. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429>

References:

1. Babenko E.D. (1977). *Water purification with coagulants*. М.: Nauka. (in Russ)
2. Draginsky V.L., Alekseeva L.P., Getmantsev S.V. (2005). *Coagulation in natural water purification technology*. М.: Nauchn. izd. (in Russ.).
3. Kachalova G.S. (2019). Coagulation and sorption wastewater treatment. *Voda i ekologiya: Problemy i resheniya = Water and Ecology: Problems and Solutions*, 2(78), 32–39. (in Russ) <https://doi:10.23968/2305-3488.2019.24.2.32-39>
4. Boikova T.E., Bogdanovich N.I., Vorontsov K.B., Mauricheva T.S., Dolgoborodova S.N., Korotky V.P. (2019). Application of iron (III) sulfate as a coagulant in water treatment in the pulp and paper industry. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*, 23(2), 30–35. (in Russ.) <https://doi:10.18412/1816-0395-2019-02-30-35>
5. Linnikov O.D., Rodina I.V., Aksenov V.I., Nikulin V.A., Pecura S.S. (2009). Comparison of the coagulating activity of aluminum and iron-containing reagents. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika = Water supply and sanitary engineering*, №12, 38–41. (in Russ.)

6. Chalyy V.P. (1972). *Metal hydroxides*. Kiev: Naukova Dumka. (in Russ.)
7. Kleshev D.G., Sheikman A.I., Pletnev R.N. (1990). *Influence of the environment on phase and chemical transformations in dispersed systems*. Sverdlovsk: Ural Branch of the USSR Academy of Sciences. (in Russ.)
8. Jambor J.L., Dutrizac J.E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem. Rev.*, 98(7), 2549–2585.
9. Melikhov I.V., Komarov V.F., Nazirmadov B. (1986). Electron microscopic study of the mechanism of the precipitation of iron hydroxide. *Zhurnal fizicheskoy khimii = Russian Journal of Physical Chemistry*, 60 (7), 1653–1657. (in Russ.)
10. Pechenyuk S.I. (1992). The current state of research on the sorption of inorganic compounds from aqueous solutions by oxyhydroxides. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*, 61(4), 711–733. (in Russ.)
11. Yang R., Tao J., Huang Q., Tie B., Lei M., Yang Y., Du H. (2019). Co-adsorption of Cd(II) and Sb(III) by ferrihydrite: a combined XPS and ITC study. *Journal of Soil and Sediments*. 19, 1319–1327. <http://doi.org/10.1007/s11368-018-2140-y>
12. Frolova S.I., Kozlova G.A., Khodyashev N.B. (2011). Purification of technogenic waste water with iron oxyhydrates. *Vestnik permskogo universiteta = Perm University Bulletin*, 2(2), 60–87. (in Russ.)
13. Esmadi F., Simm J. (1995). Sorption of cobalt(II) by amorphous ferric hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, 265–270.
14. Lurie Yu.Yu. (1989). *Analytical Chemistry Handbook*. Moscow. Chemistry. (in Russ)
15. Novikov Yu.V., Lastochkin K.O., Boldina Z.N. (1990). *Methods for studying the quality of water in reservoirs*. Ed. 2nd, supplemented and revised. M.: Medicine. (in Russ.)
16. Linnikov O.D. (2021). Regularities of the sorption of chromium(VI) ions by magnetite (review). *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov = Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 57(2), 115–140. (in Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0044185621020078>
17. Frolov Yu.G. (1982). *Colloidal chemistry course (Surface phenomena and dispersed systems)*. M.: Chemistry. (in Russ.)
18. Linnikov O.D., Rodina I.V. (2020). Sorption of nickel(II) ions by the filtering mineral material MS. *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*, 21 (5), 199–204. (in Russ) <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-5-199-204>
19. Fominykh I.M. *Sorption treatment of wastewater from heavy metals with materials based on siliceous rocks*. (Ph.D. dissertation, theses). Ekaterinburg: Ural Federal University, 2006. (in Russ.)
20. Gimaeva A.R., Valinurova E.R., Igdavletova D.K., Kudasheva F.Kh. (2011). Sorption of heavy metal ions from water by activated carbon sorbents. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy = Sorption and chromatography processes*, 11(3), 350–356. (in Russ) <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20110309.pdf>
21. Sivrikaya S., Albayrak S., Imamoglu M., Gundogdu A. et al. (2012). Dehydrated hazelnut husk carbon: a novel sorbent for removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *Desalination and water treatment*, 50, 2–13. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708234>
22. Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. (2020). Synthesis of nanostructured carbon materials with different morphology of aggregates and their sorption properties with respect to nickel(II) ions. *Solid state Sciences*, 108, 106429. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429>



Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.543.2

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19003

Radiolytic decomposition of organochlorine pesticides in soil

*Navai A. Ibadov¹✉, Murad A. Samadov¹, Sattar Sh. Mammadzada¹,
Famil Y. Humbatov¹, and Muslum A. Gurbanov¹*

¹Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Radiation Problems, Baku, Azerbaijan,
e-mail: inavai@mail.ru, navaiibadov@gmail.com

Received: February 24, 2021; Revised: March 22, 2021; Accepted: March 25, 2021

Abstract – The Kinetics of radiolytic decomposition of organochlorine pesticides (OCPs) in soil under γ -irradiation (using ^{60}Co source) at absorbed doses 10.8 kGy and 36.0 kGy were studied. Radiation-chemical yields of radiolytic decomposition processes were calculated. It was revealed that the decomposition of pesticides at the absorbed dose of 36.0 kGy is more than 70%, radiation-chemical yields are in the range of $(2.10 - 494) \cdot 10^{-8}$ molecule/100 eV for individual pesticides.

Keywords: gamma-irradiation, ^{60}Co , OCPs, degree of decomposition, radiation-chemical yield, GC/ECD.

Технологии ликвидации источников химической опасности

UDC 544.543.2

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19003

Радиолитическое разложение хлорорганических пестицидов в почве

*Н. А. Ибадов¹✉, М. А. Самадов¹, С. Ш. Маммадзаде¹,
Ф. Ю. Гумбатов¹, М. А. Курбанов¹*

¹Институт Радиационных Проблем Национальная Академия Наук Азербайджана, Баку,
Азербайджанская Республика, e-mail: inavai@mail.ru, navaiibadov@gmail.com

Поступила в редакцию: 24.02.2021 г.; после доработки: 22.03.2021 г.; принята в печать: 25.03.2021 г.

Аннотация – Изучена кинетика радиолитического разложения хлорорганических пестицидов (ХОП) в почве, в поглощенных дозах 10,8 кГр и 36,0 кГр при γ -облучении (^{60}Co) и рассчитаны радиационно-химические выходы процессов радиолитического разложения. Выявлено, что степень разложения пестицидов при поглощенной дозе 36,0 кГр составляет более 70%. Радиационно-химические выходы составляют $(2,10 - 494) \cdot 10^{-8}$ молекул / 100 эВ для отдельных пестицидов.

Ключевые слова: γ -облучение, ^{60}Co , ХОП, степень разложения, радиационно-химический выход, GC / ECD.

INTRODUCTION

As a result of anthropogenic pollution of the biosphere, the components of the environment inevitably contain toxic substances that are inappropriate to control.

These may include also the widespread certain organochlorine pesticides (OCPs) contained in micro-concentrations of these substances pose a threat to human health and subject to mandatory control. The problem of the formation of secondary toxic substances after radiation processing in which OCPs trace elements are present is a particular importance [1].

Application of radiation technologies [2, 3] lead to the decomposition of residual OCPs [4, 5] and necessitate the study of their radio-chemical transformations. The decomposition of primary toxicants after radiation treatment can create the illusion of the absence of toxic substances in the controlled object, if the control is carried out only on the presence of the primary toxicant. Currently, considerable experience has been accumulated in the field of radiation chemistry and detailed results have been obtained on the effect of high-energy ionizing radiation on solutions of various high-concentration chemicals. Therefore, it is difficult to predict the degree of conversion of OCPs, the composition of the decomposition products and the toxicity of the resulting new substances.

From a review of scientific publications, it was found that the study of chemical transformations of OCPs under the influence of γ -radiation was carried out unsystematically. The effect of gamma radiation loads and initials the state of the irradiation medium of the initial concentration of the pesticide, the presence of oxygen and homogeneous molecules of organochlorine hydrocarbons capable of competing in radiation-chemical reactions. The conclusions regarding the radiation stability of OCPs in different polarity media are also ambiguous. In addition, the composition and properties of radiation metabolites of OCPs have been little studied.

Their exceptional stability results in the contamination of the natural environment for long years, and yet they are still used in certain regions of the world. There is an apparent need for both monitoring of their residues and development of methods for their removal or decomposition [6]. Although the pioneering works on the application of radiation technologies for the environmental protection concerned the chemical treatment and disinfection of waters and wastes [7, 8], in the case of pesticide residues the first attempts dealt with both their removal from waters and foods and decomposition in organic solvents [9–14], in soils [15–17].

The radiation treatment was also examined for the remediation of artificially contaminated soil. Azerbaijan, which regained its independence after the collapse of the Soviet Union, has also joined several global programs to address domestic environmental problems, one of which has tightened controls on banned chemicals. Pesticide storage areas have been dismantled and regular monitoring has begun. One such area is a former pesticide base in Dayikand, Salyan region of Azerbaijan. Thirty years later, traces of the OCPs still remain in the soil samples taken from this area.

The aim of this work was to study the radiation-chemical transformations of OCPs under the influence of gamma irradiation in soil.

MATERIALS AND METHODS

For this study 16 OCPs were investigated: α -, β -, γ - and δ - (HCH), p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, aldrin, dieldrin, endrin, α -, β - endosulfan, endosulfan sulfate, endrin aldehyde, heptachlor and heptachlor epoxide-B. Pesticide standards (including

2,4,5,6-Tetrachlor-M-Xylene and decachlorobiphenyl) (purity > 97.0%) and other reagents, were purchased from LGC and Sigma-Aldrich. The mixed stock solution for calibration of the GC/ECD, containing all OCPs, was prepared in n-hexane.

Solvents used in the extraction and cleanup procedures including methylene chloride and acetone exchanged to n-hexane prior to analysis. All solvents were in gas chromatographic quality grade and each solvent was free of phthalates. EPA Method 8081B [18] used as base method for the determinations of OCPs. For extraction process EPA Method 3550C [19] (ultrasonic extraction), for clean-up EPA Methods: 3660 (sulfur cleanup) [20] and 3630 (Silicagel cleanup) [21] was used for preparation of samples.

For irradiation of soil samples ^{60}Co was used as a source; rate of absorbed dose is about 0.2 Gy/sec. Samples irradiated in static conditions in room temperature. The stability of the compound when exposed to γ -radiation can be evaluated using indicator values such as degree of decomposition (P) and the radiation-chemical yield (G).

The degree of decomposition (P, %) of organochlorine pesticide was determined using the change in the concentration of the pesticide and measured peak areas on the chromatograms of the studied samples containing pesticides, before and after their irradiation [22, 23]. The G value refers to the number of molecules consumed or produced per 100 eV of energy absorbed. Radiation-chemical yield (G) is the ratio of the concentration of the irradiated product per unit of absorbed dose.

The concentration of OCPs before and after γ -irradiation in the samples was determined using capillary gas chromatography and chromatography-mass spectrometry systems. Measurement procedure was carried out in following conditions:

1. Gas chromatograph (GC) Varian 3800 (Varian, Inc. (USA)), detector - ECD (^{63}Ni), on a column 30 m x 0.250 mm x 0.25 μm , phase DB-5MS, temperature programming was used. The oven temperature was programmed starting at 80°C and held for 0.5 min, followed by increases of 26°C/min to 175°C, then 6.5°C/min to 235°C, and then 15°C/min to 300°C and held 6 min. The injection port was at 250°C splitless mode, and the detection was carried out at 340°C. Nitrogen (purity $\geq 99.999\%$) was used as carrier gas at constant flow rate of 3.0 mL/min, whereas nitrogen (purity $\geq 99.999\%$) was employed as makeup gas at flow of 27 mL/min. The system was operated by GC Solution Star Workstation software [24, 25].
2. In addition, the real samples with positive results by GC/ECD were analyzed using GC/MS (Thermo-Electron Ultra Trace DSQ, Quadrupole (Finnigan, (USA))). Thermo Trace-Ultra gas chromatograph coupled to a quadrupole mass detector Thermo DSQ, operated in the electron impact ionization (EI) at 70 eV. The ion source temperature was 250°C and the MS transfer temperature, 250°C. The system was operated by Xcalibur 1.3 version software. Confirmation of residues was carried out by GC-MS/SIM using a Agilent column fitted with an DB-5MS (30 m 0.25 mm, 0.25 μm film thickness) column operating in the splitless mode; helium was used as carrier gas at a constant flow rate of 1.3 mL/min. The injector was maintained at 240°C. The oven temperature was programmed starting at 40°C and held for 2 min, followed by increases of 30°C/min to 220°C, held for 5 min,

then 10°C/ min to 270°C, and held for 1 min. For the identification of pesticides, the retention time, and three ions, the NIST and Wiley pesticide libraries were used. The SIM conditions were fixed for each compound, trying to select as precursor ion the one with the highest m/z ratio and abundance.

Soil samples were taken from five different points from depths of 30 ÷ 45 cm, from heavy clay soil. Samples from five points were dried at room temperature for 12 hours and a homogeneous mixture was prepared by mixing. After sieving to a maximum particle size of <2 mm, the soil kept in plastic bag at 4°C for 14 days before use.

Physical and chemical properties of the soil are identified by methods (EPA Method 9045D; EPA Method 9050A [26, 27]).

For irradiation of soil samples by γ -irradiation (^{60}Co) used glass ampoules. The ampoules were prepared in a special cylindrical shape. After adding the dried and homogenized soil to the ampoules, they were sealed by forging to ensure complete isolation from the air.

RESULTS AND DISCUSSION

The influence of gamma irradiation on OCPs in the soil

The results of the pesticide degradation in soil samples under gamma irradiation are shown in table 1. Analyzes were repeated three times for each irradiation dose and mean values of results were presented in the table.

As seen, the concentration of all identified pesticides decreases with an increase in the absorbed dose. Results show that absorbed dose has a significant effect on the decomposition of pesticides.

Table 1. Dependence of the concentration of the OCPs on absorbed doses

Compounds	CAS Number	Concentration, $\mu\text{g}/\text{kgdw}$		
		0 kGy	10.8 kGy	36..0 kGy
Alpha-BHC	319-84-6	1.83	0.81	0.27
Beta-BHC	319-85-7	12.9	3.63	3.88
Gamma-BHC	58-89-9	3.66	1.67	1.27
Delta-BHC	319-86-8	2.13	0.39	0.26
4, 4' - DDT	50-29-3	104	6.6	6.72
4, 4' - DDE	72-55-9	70.2	17.5	13.5
4, 4' - DDD	72-54-8	191	13.9	13.9
Aldrin	309-00-2	0.84	0	0
Dieldrin	60-57-1	8.99	1.38	1.29
Heptachlor	76-44-8	26.1	6.74	7.36
Heptachlor Epoxide Isomer B	1024-57-3	2.84	0.88	1.34
Endosulfan I (Alpha)	959-98-8	4.73	0.3	0.24
Endosulfan II (Beta)	33213-65-9	7.53	0.68	0.82
Endosulfan Sulfate	1031-07-8	10.1	0.26	0.46
Endrin Aldehyde	7421-93-4	1.66	0.08	0.16
Total OCPs		449	54.8	51.5

Degree of decomposition of OCPs at various absorbed doses of gamma irradiation for soil samples were calculated and given in Figure 1. Concentration of investigated pesticides in soils decreases more than 70% when they are irradiated with an absorbed dose of up to 36.0 kGy.

As can be seen from table 1, irradiation leads to a strong degradation of pesticides, where the average degradation degree rate is about 70%. Such a strong influence of the absorbed dose on the degree of decomposition is associated with the heterogeneity of the irradiated system. Metal oxides – main component of soils (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc.), absorbing the energy of ionizing radiation, transfers part of the energy to the adsorbed molecules. Since the efficiency of the interaction of gamma radiation is much higher than the efficiency of the absorbed gas or liquid phase, therefore, for the same irradiation time, the amount of energy absorbed by metal oxides is much higher than the energy of the absorbed liquid or gas phase. In other words, the observed high decomposition yields are apparently related to the heterogeneity of the irradiated system.

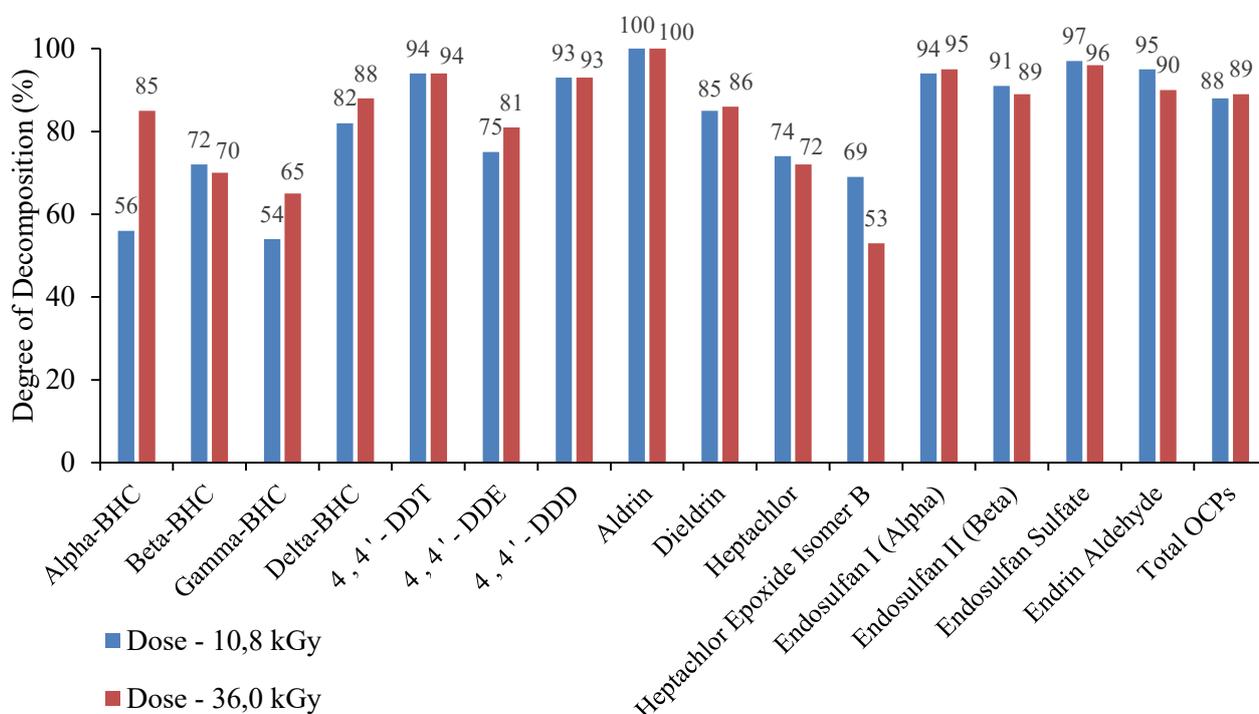


Fig. 1. Dependence of the decomposition degree of OCPs with absorbed dose.

The nature of the dependence of the degree of decomposition on the absorbed dose remains unchanged for various OCPs when the concentration of the initial substance changes.

As it can be seen from table 2 radiation-chemical yield values of decomposition processes of pesticides are in the range of $(2.10 \div 494) \times 10^{-8}$ molecule/100eV.

Table 2. Radiation-chemical yields of OCPs

OCPs	Radiation-Chemical Yield, $\cdot 10^{-8}$ ·(molecule/100eV)
Alpha-BHC	3.10
Beta-BHC	28.7
Gamma-BHC	6.10
Delta-BHC	5.40
Heptachlor	46.4
Aldrin	2.10
Heptachlor Epoxide Isomer B	4.50
Endosulfan I (Alpha)	9.70
4,4' - DDE	148
Dieldrin	17.8
Endosulfan II (Beta)	15.0
4,4' - DDD	494
Endrin Aldehyde	3.70
Endosulfan Sulfate	20.8
4,4' - DDT	245

Possible mechanisms of radiation-chemical transformations of OCPs in the soil

In this study, main component of irradiated system is soil. Detailed physical and chemical parameters of investigated soil samples are given in table 3 [28].

Table 3. General characteristics of the investigated soil

Parameter	Value*
Value pH (in water) (1:5)	7.83
Moisture content, (w/w) (%)	5
Cation exchange capacity (CEC), (cmol /kg)	15.2
Water holding capacity (WHC), (%)	10
Total Organic Carbons (TOC), (%)	0.85
Total Nitrogen (Ntot.), (%)	0.5
Microbial biomass (mg/ kgdw)	564
Conductivity (uS/cm)	7.13
Total Dissolved Solids (g/L)	4.12
Salinity (%)	0.36
Content of chemical elements	
Fe, mg/kg	36107
Na, mg/kg	1446
Ca, mg/kg	30652
Cu, mg/kg	50.8
Ni, mg/kg	83.6
Zn, mg/kg	82.7
As, mg/kg	10.4
Pb, mg/kg	5.77
V, mg/kg	97.8
Cr, mg/kg	72.1
Cd, mg/kg	0.176
Mg, mg/kg	15844
K, mg/kg	4726
Mn, mg/kg	765
Co, mg/kg	16.4

*The values are the means of three replicates.

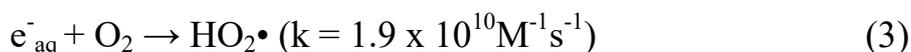
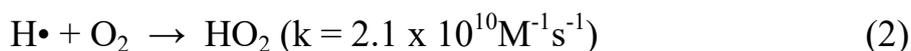
Soil is a variable mixture of minerals, organic matter, and water, capable of supporting plant life on the earth's surface [29]. The solid fraction of a typical productive soil is approximately 5% organic matter, originating from plant debris in various stages of decay, and 95% inorganic matter. Soil usually contains air spaces and generally has a loose texture. The majority of inorganic components (>90%) are crystalline and noncrystalline amorphous minerals including primary and secondary minerals; the former includes quartz and micas and the latter phyllosilicates (clay minerals), allophones, and metal oxides. Quartz and micas are simple SiO₂ minerals whereas clay minerals are basically aluminosilicates. There are three types of hydroxyl groups existing on silica gel with a different acidity: geminal silanol (Si(OH)₂), nongeminal (SiOH), and hydrated silanol (SiOH...OH₂), as demonstrated by ¹⁹Si- and H-NMR and fluorescence analysis [30]. Clay minerals possess layered structures consisting of silica tetrahedral and alumina octahedral sheets with a ratio of 1:1 or 2:1 [31]. Kaolinite is the typical clay in the former type and pyrophyllite, smectite, and vermiculite groups constitute the latter. The isomorphous substitution of central atoms in tetrahedral and octahedral structures with another of a lower valency resulted in a net negative charge for clay sheets and electrostatic force via counteractions, making them loosely bound to each other [32]. The presence of interlayer space thus gives a sterically constrained reaction environment for pesticide molecules when intercalated. Iron is one of the most abundant transition metals in soil and is considered to play a large role in photo induced redox reactions generating active oxygen species such as OH•. [33] It was demonstrated by Mössbauer spectroscopy that most Fe³⁺ and Fe²⁺ ions were found to occupy the octahedral sites and that some ions might occur as an interlayer species such as a Fe³⁺-aquo complex in the 2:1 clay minerals. Instead of the Fe³⁺-aquo complex, Fe(OH)₂(H₂O)₄ would condense to form ferric hydroxyl polymers.

Humic substances account for 60% - 70% of soil organic matter, consisting of a series of highly acidic, yellow to black, high molecular weight polyelectrolytes and characterized by their high content of oxygen-containing functional groups such as COOH, phenolic, aliphatic, and enolic OH and C=O, together with amino, heterocyclic amino, imino, and sulfhydryl groups [34, 35]. The higher total acidity of fulvic acid (FA, ~10 mEqg⁻¹) than humic acid (HA, ~7 mEqg⁻¹) can be accounted for by the higher content of a COOH group in FA. The typical content of each functional group was reported to be 3,6-8,2 mEqg⁻¹ (COOH), 3,0-3,9 mEqg⁻¹ (phenolic OH), 2,6-6,1 mEqg⁻¹ (alcoholic OH), 2,7-2,9 mEqg⁻¹ (quinoid and ketonic C=O), and 0,6-0,8 mEqg⁻¹ (OCH₂) [36]. Similar results have been confirmed [37] by using several soil humic substances and Suwannee River soil. The clay surface is usually covered with these humic substances, probably via formation of clay-metal-organic complexes. Through adsorption study of atrazine, the contribution of clay surface on adsorption was proposed to be important when organic matter content was less than ~6% [34]. Proposed mechanisms of interactions are ionic bonding via cation exchange, hydrogen bonding charge-transfer interaction with a quinoid moiety embedded in a humic structure, cation-bridged ligand exchanged with humic carboxyl moiety, covalent binding, hydrophobic adsorption, and partitioning via dipole-dipole and/or van der Waals interaction [34, 38, 39].

Another unique feature characteristic of soil humic substances is the presence of stable radical species detected by ESR. [40] Have reported the ESR signal at $g = 2.0032-2.0050$ without a hyperfine splitting for FA whose intensity increased with either chemical reduction under more acidic conditions. They proposed semiquinones or its ions as the most likely partial structure of stable radical species. Further investigation on various soil HAs and FAs has shown the presence of two types of ESR signals originating from a quinhydrone-type structure and a phenoxide ion [41]. These stable radicals would be involved in photoinduced transformation of pesticides as well as formation of active oxygen species, especially when a transition metal or its oxide coexists [35]. Radiolysis of soil samples leads to direct absorption of ionizing energy by main components of soil and formation of various active particles which react with organic and water molecules. In the case of reactions with water molecules the formation of free radicals $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$ and $\text{HO}_2\cdot$ and hydrated electrons $e\text{-aq}$ takes place [42].



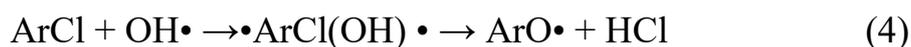
From the practical point of view, it is essential whether radiolytic processes are carried out in deaerated or aerated solutions. In the solutions containing oxygen, both reducing reactants are scavenged by molecular oxygen, according to the reactions (2) and (3) (Buxton et al., 1988) [43].



As far as the reactions of the two main products of water radiolysis are concerned, the hydrated electron behaves as a nucleophile in the reactions with organic compounds. Then, hydroxyl radical can take part in the electron transfer reactions, hydrogen atom abstraction or in the addition to aromatic rings or such bonds as $\text{C}=\text{C}$, et al..

The hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$) is a powerful oxidizing species that reacts with OCPs via addition to the benzol rings. The $\text{OH}\cdot$ radicals likely add to all of the carbons though a slight selectivity toward a ring that does not contain chlorine atoms may be expected due to steric and electronic effects. When addition occurs at a chlorine-laden carbon, rapid dechlorination is achieved.

Various isomeric OCPs adduct radicals are intermediate species that undergo rapid elimination of HCl to form phenoxy-type radicals:



If the treated matrix contains additional organic compounds such as solvents, hydrocarbons, humic material, or inorganic ions such as metal and chloride ions, the $\text{OH}\cdot$ radicals will preferentially react with these materials and the degradation of OCPs by $\text{OH}\cdot$ radicals is not very efficient. This is particularly the case when OCPs are present at much lower concentrations relative to other organic compounds.

In contrast, the hydrated electron ($e\text{-}_{\text{aq}}$) is a strong reducing agent whose reactivity depends on the availability of a suitable vacant orbital and its reactivity is

enhanced by electron withdrawing atoms, such as chlorine. Hence, it is preferentially captured by OCPs molecules and as a result the carbon-chlorine bond breaks very rapidly:



The reductive process (Eq. 5) tends to be the dominant pathway for OCPs dechlorination via radiation treatment due to the more selective nature of e_{aq}^- . Hydrated electrons also react very rapidly with oxygen ($e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$) and with the H_3O^+ formed in the radiolysis ($e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}$). These reactions compete with the dechlorination process.

Examination of gas chromatograms from an electron capture detector of an irradiated sediment also revealed the degradation of 4,4'-DDE [44]. As an added benefit, it is likely that transition metal ions, including lead and mercury, were likely reduced to lower oxidation states that led to insoluble metals [45, 46]. The complexity of sediments makes it difficult to elucidate the mechanisms and kinetics associated with the dechlorination processes in the same detail as that for water [46–48] and oil [49–51]. The soil system is a non-homogeneous system. A portion of the OCPs will be associated with soil particles (such as SiO_2) and a portion will be in the aqueous phase. Upon irradiation, aqueous electrons from the radiolysis of water are produced as well as Compton electrons from irradiated solid particles. Each type of electron may react with OCPs.

The values of the reaction rate-constants for the DDT and Lindane with $\text{OH}\cdot$ radicals presented in Table 5.

Table 5. Rate constants for reactions of DDT and Lindane with hydroxyl radicals water

Compound	Rate-constants, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Solvent system	Dose required for a given yield (%) of decomposition, kGy
Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)	$(6\div 170) \cdot 10^8$ [52]	7.1 g/L in 2-propanol	2.1 (75%) [10]
		0.1 g/L in 2-propanol	10 (99.2%) [4]
		0.1 g/L in ethanol	10 (78%) [53]
Lindane (Gamma-BHC)	$(5,2\div 11) \cdot 10^8$ [38]	0.2 mg/L in water	30 (100%) [54]
		0.25 g/L in ethanol	50 (88%) [53]

The rate-constant values reported by different authors for the reaction with $\text{OH}\cdot$ radicals may differ by more than one order of magnitude [38]. It can also be noted that in some cases these values are similar to the rate-constants reported for the reactions of $\text{OH}\cdot$ or e_{aq}^- with inorganic anions commonly present in the environmental samples [43]. This means that these anions may act as scavengers of the reactive products of water radiolysis, significantly lowering the efficiency of the

radiation treatment, although it essentially depends on the initial concentration level of target pollutant and the potential scavengers. Although it is not very often encountered situation, the presence of certain components of natural matrices of irradiated samples may enhance the formation of especially active free radicals or hydrated electrons, which results in the increase of the yield of radiolytic decomposition of target pollutants. Based on the assumption about the possibility of the existence of several mechanisms of the effect of γ -irradiation on OCPs, the obtained dependence of the radiation-chemical yield on the concentration G is explained by the fact that with an increase in the concentration of OCPs, the processes of recombination and neutralization of their parts are enhanced, which ultimately leads to a decrease in the radiation-chemical yield of these pesticides [6].

CONCLUSION

The influence of gamma irradiation on OCPs in the soil was studied. The regularities of the radiation-chemical decomposition of microimpurities of various OCPs in the soil were determined, depending on the dosimetric characteristics of gamma irradiation and the composition of complex impurities. Possible mechanisms of radiation-chemical transformations of OCPs were experimentally studied. The kinetics of radiolytic decomposition of 15 organochlorine pesticides (OCPs) in soil with absorbed doses of 10.8 kGy and 36.0 kGy was studied and the radiation-chemical yields of radiolytic processes under the influence of gamma irradiation of the Co^{60} were calculated. It was revealed that the decomposition of pesticides at the absorbed dose of 36.0 kGy is more than 70%, radiation-chemical yields are $(2,10 - 494) \cdot 10^{-8}$ molecule / 100 eV.

ACKNOWLEDGMENTS:

Thank you to all staff at Laboratory of "Physics and Chemistry of harmful factors effecting the environment" Institute of Radiation Problems of the Azerbaijan National Academy of Sciences for support throughout this paper.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

References:

1. Lepine, F. L. (1991). Effects of ionizing radiation on pesticides in a food irradiation perspective: A bibliographic review. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 2112–2118.
<https://doi.org/10.1021/jf00012a002>
2. Pikaev, A.K. (1985). *Modern Radiation Chemistry. Basic provisions. Experimental techniques and methods*. M.: Nauka (in Russ.).
3. Woods, R.J. & Pikaev, A.K. (1994). *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*. New York: Wiley, P. 240.
https://books.google.to/books?id=H8IXSP55D58C&printsec=frontcover&source=gbs_book_others_versions_r&cad=4#v=onepage&q&f=false

4. Lepine, F.L., Brochu, F., Milot, S., Mamer, O.A., & Pepin, Yvon (1994). Gamma-irradiation-induced degradation of DDT and its metabolites in organic solvents. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 2012–2016. <https://doi.org/10.1021/jf00045a034>
5. Lepine, F.L., Brochu, F., Milot, S., et. al. (1995). Gamma irradiation-induced degradation of organochlorinated pollutants in fatty acid esters and in cod. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 491–494. <https://doi.org/10.1021/jf00050a043>
6. Trojanowicz, M. (2020). Removal of persistent organic pollutants (POPs) from waters and wastewaters by the use of ionizing radiation. *Science of The Total Environment*, 718, 134425. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134425>
7. Dunn, C.G. (1953). Treatment of water and sewage by ionizing radiations. *Sew. Ind. Wastes* 25, 1277–1281. <https://www.jstor.org/stable/25032328>
8. Touhill, C.J., Martin, E.C., Fujihara, M.P., Olesen, D.E., Stein, J.E., & McDonnell, G., (1969). Effects of radiation on Chicago metropolitan sanitary district municipal and industrial wastewaters. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.* 41, 44–60. <https://www.jstor.org/stable/25036258>
9. Grant, D.L., Sherwood, C.R., & McCully, K.A., (1969). Degradation and anticomplexesterase activity of disulfoton and phorate after ⁶⁰Co gamma irradiation. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 52, 805–811. <https://doi.org/10.1093/jaoac/52.4.805>
10. Sherman, W.V., Evans, R., Nesyto, E., & Radlowski, C., (1971). Dechlorination of DDT in solution by ionizing radiation. *Nature* 232, 118–119. <https://doi.org/10.1038/232118a0>
11. Lippold, P.C., Cleere, J.S., Massey Jr., L.M., Bourke, J.B., & Avens, A.W., (1969). Degradation of insecticides by cobalt-60 gamma radiation. *J. Econ. Entom.* 62, 159–1510. <https://doi.org/10.1093/jee/62.6.1509>
12. Vollner, L. & Korte, F., (1974). Radiolyse von Chlor-pestiziden II. Gamma-bestrahlung in hexan, aceton und aceton/wasser. *Chemosphere. Volume 3, Issue 6, December 1974*, Pages 275–280. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(74\)90073-3](https://doi.org/10.1016/0045-6535(74)90073-3)
13. Carp, A.E., Liska, B.J., & Ziemer, P.L. (1972). Decomposition of Aldrin by Gamma Irradiation I. In Organic Solvent. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 7(6), 321–330. <https://doi.org/10.1007/BF01684455>
14. Carp, A.E., Liska, B.J., & Ziemer, P.L. (1972). Decomposition of Aldrin by Gamma Irradiation II. In Lipid Solutions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 7(6), 331–337. <https://doi.org/10.1007/BF01684456>
15. Harris, C.R. & Sans, W.W. (1967). Absorption of organochlorine insecticides residues from agricultural soils by root crops. *J. Agr. Food Chem.*, 15(5), 861–865. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf60153a022>
16. Nash, R.G. (1968). Plant absorption of dieldrin, DDT and endrin from soils. *J. Agronomy.* 60(2), 217–221. <https://doi.org/10.2134/agronj1968.00021962006000020022x>
17. Ware, G.W. et.al. (1968). Pesticide in soil. An ecological study of DDT residues in Arizona soils in alfalfa. *Pest. Monit. j.* 2(3), 129–132.
18. EPA Method 8081B Organochlorine Pesticides By Gas Chromatography.
19. EPA Method 3550C Ultrasonic Extraction.
20. EPA Method 3660B Sulfur Cleanup.
21. EPA Method 3630 Silicagel cleanup.
22. Melnikova, T.V., Polyakova, L.P., & Oudalova, A.A. (2017). Assessment of organochlorine hydrocarbons transformation in contaminated agricultural products and foodstuffs under gamma-radiation. *Journal of Physics: Conf. Series.*, 784(1), 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/784/1/012036>.

23. Polyakova, L.P., Melnikova, T.V., Oudalova, A.A., & Kozmin G.V., (2018). Study of the Effect of Radiation Dose Rate on the Stability of Various Organochlorine Pesticides. *KnE Energy*, 3(2), 401–408. <https://doi.org/10.18502/ken.v3i2.1843>.
24. Ibadov, N.A., Humbatov, F.Y., Samedov, M.A., Mammadzade, S.Sh. & Karimova, N.Sh. (2018). Determination of organochlorine pesticides and radionuclides in soil and sediment samples taken from the Kura-Aras river systems. *Journal of Radiation Researches, Baku*, 5(2), 307–315.
25. Voogt, P., Klamer J.C., & Govers H. (1986). Simultaneous clean up and fractionation of organo-chlorine compounds by adsorption chromatography. *J. of Chromatography*, 363, 407 - 411. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83765-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83765-1)
26. EPA Method 9045D Soil And Waste pH.
27. EPA Method 9050A Specific Conductance.
28. Abd El-Moneim, M.R. Afify, Mohamed A. Abo-El-Seoud, Ghada, M. Ibrahim, Ismail, M.M. Helal & Bassam, & W. Kassem (2012). Exposing of *Trichoderma* spp. to gamma radiation for stimulating its pesticide biodegradation activity. *J. Rad. Res. Appl. Sci.*, 5(2). 440–454. <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/44/104/44104847.pdf>
29. Manahan, S.E. (1994) *The geosphere and geochemistry. Environmental Chemistry, 6th Ed.* Boca Raton, Flor.: Lewis, P. 433–456.
30. Thomas, J.K. (1993) Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on SiO₂, γ -Al₂O₃, zeolites and clays. *Chem Rev* 93, 301–320.
31. Takagi, K., Shichi, T. (2000) Photophysics and photochemistry in clay minerals. *Mol Supramol Photochem*, 5, 31–110.
32. Caine, M., Dyer, G., Holder, J.V, Osborne, B.N., Matear, W.A., McCabe, R.W., Mobbs, D., Richardson, S., & Wang L. (1999). *The use of clays as sorbents and catalysts.* Misaelides P, Macásěk, F, Pinnavaia, T.J., & Colella, C. (eds) *Natural Microporous Materials in Environmental Technology. Kluwer, Dordrecht*, pp. 49–69.
33. Sherman, D.M. (1989). Crystal chemistry, electronic structures, and spectra of Fe sites in clay minerals: application to photochemistry and electron transport. In: *Coyne LM, Blake DF, McKeever SWS (eds) Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces. ACS Symposium Series 415. American Chemical Society, Washington, D.C.*, pp. 284–309.
34. Stevenson, FJ (1976). Organic matter reactions involving pesticides in soil. In: *Kaufman, D.D., Still, G.G., Paulson, G.D., Bandal SK (eds) Bound and Conjugated Pesticide Residues. ACS Symposium Series 29. American Chemical Society, Washington, DC*, pp 180–207.
35. Ruggiero, P. (1999) *Abiotic transformation of organic xenobiotics in soils: a compounding factor in the assessment of bioavailability.* In: *NATO Science Series 2. Environmental Security 64. Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment. NATO, Washington, D.C.* pp. 159–205.
36. Choudhry, G.G. (1984b). *Humic substances. Structural aspects, and photophysical, photochemical and free radical characteristics.* In: *Hutzinger O (ed) The Handbook of Environmental Chemistry, 1(C), Springer-Verlag, Berlin*, pp. 1–24.
37. Senesi, N, Miano, T.M, Provenzano, M.R., & Brunetti G. (1989). Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. *Sci Total Environ* 81/82,143–156.
38. Senesi, N & Testini, C. (1984). Theoretical aspects and experimental evidence of the capacity of humic substances to bind herbicides by charge-transfer mechanism. *Chemosphere* 13. 461–468.

39. Senesi, N. & Miano, T.M. (1995). *The role of abiotic interactions with humic substances on the environmental impact of organic pollutants*. In: Huang, PM, Berthelin, J, Bollag, JM, McGill WB (eds) *Environmental Impacts of Soil Component Interactions: Natural and Anthropogenic Organics, 1*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 311–335.
40. Senesi, N. & Schnitzer M. (1977) Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. *Soil Sci* 123, 224–234.
41. Choudhry, G.G. (1981). Humic substances. Part II: Photophysical, photochemical and free radical characterization. *Toxicol Environ Chem* 4:261–295.
42. Le Caër, S. (2011). Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water* 3, 235-253; <https://doi.org/10.3390/w3010235>
43. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., & Ross, A.B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH^{*}/^{*}O⁻) in aqueous solution. *J. Phys. Ref. Chem. Data* 17, 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
44. Poster D., Kantoglu O., Chaychian M., Neta P., Huie R., Silverman J., Al-Sheikhly M. (2004). Radiolytic degradation of chlorinated contaminants in marine sediment with food-grade surfactants. Remedation Methods And Control Techniques. *Organohalogen* 66, 1250-1255. <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20828007>
45. Schmelling, D., Poster, D., Chaychian, M., Neta, P., McLaughlin, W., Silverman, J., & AlSheikhly, M. (1998). Applications of ionizing radiation to the remediation of materials contaminated with heavy metals and polychlorinated biphenyls. *Radiat. Phys. Chem.* 52,(1-6), 371–377. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00036-X)
46. Chaychian, M., Al-Sheikhly, M., Silverman, J., & McLaughlin, W.L. (1998). The Mechanisms of Removal of Heavy Metal Ions from Water by Ionizing Radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 53(2), 145–150. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00001-2](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00001-2)
47. Al-Sheikhly, M., Silverman, J., Neta, P., & Karam, L. (1997). Mechanisms of Ionizing Radiation-Induced Destruction of 2,6-Dichlorobiphenyl in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 31(9), 2473–2477. <https://doi.org/10.1021/es960741t>
48. Schmelling D. C., Chaychian M., J. Silverman, Al-Sheikhly M., Poster D. L. & Neta P. (1998). Degradation of Polychlorinated Biphenyls Induced by Ionizing Radiation in Aqueous Micellar Systems. *Environmental Science and Technology*, 32, 270–275. <https://doi.org/10.1021/es9704601>
49. Jones, C.G., Silverman, J., Al-Sheikhly, M., Neta, P., & Poster, D.L. (2003). Dechlorination of polychlorinated biphenyls in industrial transformer oil by radiolytic and photolytic methods. *Environmental Science & Technology* 37(24), 5773–5777. <https://doi.org/10.1021/es030412i>
50. Jones, C.G. (2001) Ph.D. Thesis, Department of Materials and Nuclear Engineering, University of Maryland, College Park, MD], 11 issue: 4, page(s): 569–577. <https://doi.org/10.1177/0959354301114008>
51. Chaychian, M., Jones, C.G., Poster, D.L., Silverman, J., Neta, P., Huie, R., & Al-Sheikhly, M. (2002). Radiolytic Dechlorination of PCBs in Transformer Oil and Marine Sediment. *Radiat. Phys. Chem.*, 65(4-5), 473–478. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00359-6](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00359-6)
52. Werner, R. Haag C.C., & David, Y. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005–1013. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00029a021>

53. Mincher, B.J., Meikrantz, D.H., Murphy, R.J., Gresham, G.L., Connoly, M.J. (1991b). Gamma-ray induced degradation of PCBs and pesticides using spent reactor fuel. *Appl. Radiat. Isot.* 42, 1061–1066. [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(91\)90011-O](https://doi.org/10.1016/0883-2889(91)90011-O)
54. Mohamed, K.A., Basfar, A.A., Al-Kahtani, H.A., Al-Hamad, K.S. (2009). Radiolytic degradation of malathion and lindane in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 78, 994–1000. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.06.003>



Анализ токсичности и детоксикации сточных вод в процессе их биологической очистки

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет, кафедра биотехнологии,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила в редакцию: 27.03.2021 г., после доработки: 21.04.2021 г., принята в печать: 23.04.2021 г.

Аннотация – Проведен анализ изменения сорбционной емкости активного ила и уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки на городских очистных сооружениях. Рассмотрена способность активного ила связывать СПАВ, лауретсульфат натрия и ионы тяжелых металлов $\text{Fe}^{(\text{общ})}$, Cu^{2+} и Cr^{6+} , а также снижать уровень токсичности сточных вод. Установлено, что сорбция лауретсульфата активным илом была в 8 раз выше, чем у активированного угля. СПАВ проявляло более высокую токсичность в мицеллярной, чем в молекулярной форме. Совместное присутствие ионов $\text{Fe}^{(\text{общ})}$ и СПАВ в виде лауретсульфата железа снижало величину его летальной дозы в 1,5 раза. При изучении свойств отработанного активного ила установлено, что он обладает достаточно высокой сорбционной емкостью к ионам $\text{Fe}^{(\text{общ})}$, Cu^{2+} , Cr^{6+} . Показана важная роль биосорбционных свойств активного ила в детоксикации сточных вод и обсуждены возможные причины изменения показателей индекса токсичности и емкости связывания тяжелых металлов в регенераторе активного ила и по коридорам аэротенка. Полученные данные свидетельствуют о том, что сочетание процессов регенерации активного ила и его детоксикации в аэротенке является недостатком традиционной схемы биоочистки сточных вод. Указано, что проведение регенерации или детоксикации возвратного активного ила вне аэротенка позволит снизить в нем уровень токсичных веществ и повысить качество очистки сточных вод.

Ключевые слова: биологическая очистка, сточные воды, биотестирование, индекс токсичности, активный ил, биосорбция, СПАВ, тяжелые металлы.

Technologies for elimination of chemical hazards

Analysis of wastewater toxicity and detoxification during their biological treatment

Arkadiy V. Ignatenko

Belarusian State Technological University, Department of Biotechnology, Minsk,
Republic of Belarus, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Abstract – The analysis of active sludge capacity changes and the level of wastewater toxicity in the process of biological treatment at urban wastewater treatment plants was carried out. The ability of active sludge to bind the synthetic surface active substance (SSAS) sodium laurethsulfate and heavy metals: $\text{Fe}^{(\text{total})}$, Cu^{2+} , Cr^{6+} and also to decrease the level of waste water toxicity were considered. The ability of active sludge to bind laurethsulfate was 8 times higher than that of activated carbon. SSAS was more dangerous in the micellar than in the molecular form. The combined presence of $\text{Fe}^{(\text{total})}$ with SSAS as ferrum laurethsulfate reduced its lethal dose in 1,5 times. $\text{Fe}^{(\text{total})}$, Cu^{2+} , ions, than Cr^{6+} . When studying the properties of used activated sludge, it was found that it has a sufficiently high sorption capacity for $\text{Fe}^{(\text{total})}$, Cu^{2+} , Cr^{6+} ions. The important role of the biosorption properties of activated sludge in the detoxification of wastewater is shown and possible reasons for changes in the toxicity index and the binding capacity of heavy metals in the activated sludge regenerator and along the corridors of the aeration tank are discussed. The obtained data indicate that the combination of activated sludge regeneration and detoxification processes in the aeration tank is a disadvantage of the traditional wastewater bio-treatment scheme. It is indicated that the regeneration or detoxification of returnable activated sludge outside the aeration tank will reduce the level of toxic substances in it and improve the safety of wastewater treatment.

Keywords: biological treatment, waste waters, toxicity index, biotesting, active sludge, biosorption, surface active substances, heavy metals.

ВВЕДЕНИЕ

Среди нерешенных эколого-биотехнологических вопросов, актуальных для всех промышленно развитых стран, выделяется проблема снижения уровня антропогенного загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и ксенобиотиками (пестициды, синтетические поверхностно активные вещества (СПАВ), смазочно-охлаждающие жидкости, ароматические углеводороды, красители, антибиотики и др.) [1]. Многие из них обладают высокой токсичностью, не разрушаются или слабо разрушаются и накапливаются в природе, мигрируют по пищевым цепям к человеку, животным и представляют большую угрозу их здоровью [2].

Основная часть тяжелых металлов и ксенобиотиков поступает в окружающую среду с плохо очищенными сточными водами промышленности, транспорта, сельского хозяйства и коммунально-бытовых предприятий. В сточной воде они находятся в свободном состоянии, в виде комплексов с неорганическими и органическими соединениями, адсорбируются на минеральных и органических коллоидных частицах, выпадают в осадок в виде донных отложений [3].

Поступающие на городские очистные сооружения смешанные сточные воды от всех предприятий подвергаются биологической очистке с использованием микроорганизмов активного ила [1].

Способность активного ила сорбировать и аккумулировать одни из наиболее опасных токсикантов – тяжелые металлы предопределяет наличие их значительных концентраций в твердой фазе осадков даже при малой концентрации в очищаемой воде.

Повышение концентрации тяжелых металлов и других токсичных веществ в возвратных активных илах негативно сказывается на качестве очистки сточных вод [4].

Депонированные осадки очистных сооружений вместе с природными донными осадками со временем становятся источником вторичного загрязнения окружающей среды токсичными веществами, что вызывает необходимость их обезвреживания.

Детоксикация сточных вод и иловых осадков, загрязненных химически опасными веществами является одной из актуальных задач водоочистки и повышения экологической безопасности окружающей среды [1, 2].

Глубокая очистка сточных вод от тяжелых металлов и других опасных веществ даст возможность не только улучшить экологию окружающей среды, но и позволит практически использовать избыточный активный ил очистных сооружений для получения биогаза и в качестве ценного органо-минерального удобрения [3].

Цель работы – анализ изменения сорбционной емкости активного ила и уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки на городских очистных сооружениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Объект исследования – сточные воды МОС-1 с концентрацией взвешенных частиц 0,3–0,5 г/дм³ и образцы активного ила с влажностью 95–99%, отобранные из 4-х коридоров аэротенка, иловой камеры, вторичного отстойника.

В качестве токсичных тяжелых металлов и отдельных ксенобиотиков служили сульфат железа, сульфат меди, бихромат калия (хч, «Белреахим»), в виде водных растворов солей в диапазоне концентраций 10^{-1} – 10^{-5} М; СПАВ – лауретсульфат натрия, производства «ХимАльянс» (РФ), приготовленный в диапазоне концентраций 0,005% – 0,5%. В качестве биоПАВ служила желчь крупного рогатого скота (КРС) по ТУ 10.02.01.112-89 (РФ).

Для проведения исследований использовали также этилендиамин N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевую соль двухводную (ЭДТА), х.ч.; кислоты серную, ортофосфорную, ч; 1,5-дифенилкарбазид, диэтилдитиокарбамат натрия (ООО «Chemline», РФ), растворы аммиака, хлорида аммония, сульфосалициловой кислоты (ч, «Белреахим»).

В работе применяли следующее оборудование: спектрофотометр Specord M-40 (Analytik Jena AG, Германия), центрифугу Hettich модель ЕВА-2 (Hettich, Германия), микровизор Levenhuk DTX 500 LCD (Levenhuk, США), аналитические весы Sartorius CPA225D (Sartorius AG, Германия), аквадистиллятор ДЭ-10М (ЭМО, РФ), одноканальные дозаторы Thermo Scientific Finnpiquette F1 фиксированного объема 10-1000 мкл с наконечниками (Thermo Fisher Scientific, Финляндия), СВЧ-печь Samsung CE935GR, фильтрационное устройство SWINNEX-47 MILLIPORE и мембранные фильтры капроновые микропористые «ХИЙУ КАЛУР» (Эстония) с диаметром микропор 0,2 мкм, бумажные фильтры (белая лента). Значения рН растворов измеряли на рН-метре рН 211 (Hanna Instruments, Германия).

Пробы сточной воды отбирали на МОС-1 в соответствии с ПНД Ф 12.15.1-08 [7]. Содержание взвешенных частиц в сточных водах находили методом гравиметрии [8].

Влажность активного ила определяли методом высушивания образцов до постоянной массы и взвешивания [9].

Свойства ПАВ изучали в соответствии с [5]. Поверхностное натяжение исследуемых растворов ($\sigma_{\text{спав}}$) определяли сталагмометрическим методом по формуле:

$$\sigma_{\text{спав}} = \sigma_{\text{ст}} \cdot \frac{n_{\text{ст}}}{n}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхностное натяжение стандартной жидкости – воды, 72,75 Дж/м² при 20°С; $n_{\text{ст}}$, n – среднее количество капель при вытекании из сталагмометра воды и исследуемого раствора, соответственно.

Анализ остаточной сорбционной емкости ($a_{\text{ост}}$) связывания веществ активным илом проводили на разных стадиях очистки сточных вод, отбирая его из 1–4 коридоров аэротенка, вторичного отстойника и иловой камеры, выражая в процентах от максимальной емкости связывания активного ила (a_{max}) как

$$a_{\text{ост}} = a / a_{\text{max}} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

Определение a_{max} проводили после обработки активного ила ЭДТА или желчью для солиubilизации связанных с активным илом веществ или удаления тяжелых металлов.

Для этого к 50 мл активного ила добавляли 0,05 г ЭДТА или 0,2 г желчи, выдерживали при перемешивании 1 ч, центрифугировали при 6000 об/мин, 10 мин и доводили дистиллированной водой до первоначального объема и проводили анализ его сорбционных свойств.

Адсорбцию тяжелых металлов активным илом изучали по отношению к ионам железа, меди и хрома. Это одни из наиболее широко распространенных химических элементов в сточных водах, поступающих на городские очистные сооружения. Ионы железа обладают относительно невысокой токсичностью, тогда как ионы Cu^{2+} , Cr^{6+} являются одними из высокотоксичных металлов для используемой тест культуры [10].

Концентрации ионов $\text{Fe}^{(\text{общ})}$, Cr^{6+} и Cu^{2+} измеряли фотометрическим методом. При определении $\text{Fe}^{(\text{общ})}$ в сточных водах или вытяжках активного ила использовали его реакцию с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения желтого цвета, регистрируемого на длине волны 400 нм [11]. За содержанием ионов Cu^{2+} следили по реакции с диэтилдитиокарбаматом натрия на длине волны 430 нм. Cr^{6+} определяли по реакции с дифенилкарбазидом при 540 нм [12, 13].

Для анализа сорбционных свойств активного ила к 90 мл модельных растворов тяжелых металлов (10^{-1} – 10^{-5} М) добавляли 10 мл необработанного активного ила и обработанного ЭДТА, желчью, выдерживали в течение 1 ч, фильтровали через мембранный фильтр и определяли концентрации не связанных ионов тяжелых металлов. В случае определения Cr^{6+} к полученному фильтрату добавляли 0,1 мл H_3PO_4 , 1 мл серной кислоты, 2 мл 1,5-

дифенилкарбазида и измеряли оптическую плотность при 540 нм. Количество несвязанных ионов тяжелых металлов определяли с помощью калибровочных графиков зависимости оптической плотности в максимуме полос поглощения растворов от их концентрации.

Изучение емкости связывания тяжелых металлов проводили в статических условиях при комнатной температуре, используя уравнение Ленгмюра [14], определяя максимальную удельную емкость – a_{∞} и константу связывания – K .

Пробоподготовку и биотестирование иловых осадков сточных вод проводили, как описано в [15]. Водные вытяжки отработанного активного ила и ила, обработанного ЭДТА и желчью, использовали для определения содержания в них тяжелых металлов и оценки их индекса токсичности (ИТ) для тест-культуры клеток микроводоросли *Euglena gracilis*.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Анализ токсичности модельных растворов тяжелых металлов и СПАВ

Сточные воды городских очистных сооружений сильно загрязнены тяжелыми металлами и СПАВ. Одним из широко распространенных амфифильных СПАВ является лауретсульфат натрия, применяемый при производстве большинства моющих средств. Представляло интерес определить ряд его свойств.

На рисунке 1 приведено изменение силы поверхностного натяжения водных растворов от концентрации лауретсульфата натрия.

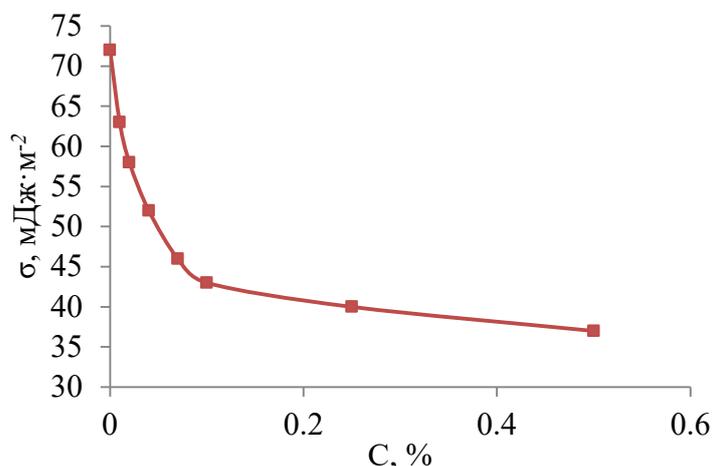


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения воды (σ) от концентрации лауретсульфата натрия.

Fig. 1. Dependence of the surface tension of water (σ) on the concentration of sodium laureth sulfate.

Как видно из рисунке 1, увеличение концентрации лауретсульфата натрия снижает силу поверхностного натяжения водной среды, что является характерным свойством для всех СПАВ.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) лауретсульфата натрия, определяемая по излому зависимости (рис. 1), составила 0,1%.

На рисунке 2 приведено изменение ИТ растворов лауретсульфата натрия, сульфата железа и их смеси (1:1) в полулогарифмических координатах.

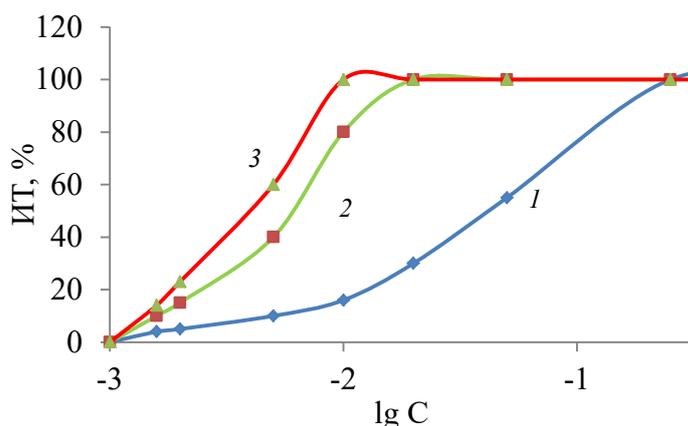


Рис. 2. Зависимость индекса токсичности (ИТ) от концентрации веществ в полулогарифмических координатах: 1 – лауретсульфат натрия; 2 – Fe²⁺; 3 – Fe²⁺/СПАВ (1:1).

Fig. 2. Dependence of the toxicity index on the concentration of substances in semi-logarithmic coordinates: 1 – sodium laureth sulfate; 2 – Fe²⁺; 3 – Fe²⁺/SSAS (1:1).

Анализ уровня токсичности лауретсульфата натрия для используемой тест-культуры показал (рис. 2, кривая 1), что наблюдается два линейных участка изменения ИТ с ростом логарифма концентрации СПАВ.

Наличие излома зависимости ИТ от lgC позволяет определить биологический аналог ККМ, величина которого составила 0,01%.

Это на порядок ниже, чем значение ККМ, найденное физико-химическим методом. Как известно величина ККМ характеризует концентрацию, выше которой СПАВ находится полностью в мицеллярной форме [5].

Биологический аналог ККМ, видимо, характеризует начало мицеллообразования СПАВ, при котором оно переходит из молекулярной в мицеллярную форму. Полученные данные указывают на то, что токсичность СПАВ связана с его мицеллярной формой. В этой связи, чем ниже величина ККМ для СПАВ, тем оно может представлять большую опасность для живых организмов. Сравнительный анализ токсичности лауретсульфата натрия, ионов железа и их комбинации (рис. 2, кривые 2, 3) показывает, что ионы железа обладают более высокой токсичностью (LC₂₀ = 0,0018%), чем лауретсульфат натрия (LC₂₀ = 0,0075%).

Совместное присутствие ионов железа и СПАВ в виде лауретсульфата железа увеличивает токсичность водной среды в 1,5 раза (LC₂₀ = 0,0012%).

2. Характеристика биосорбционных свойств активного ила в модельных условиях

Адсорбция опасных веществ является одним из основных способов их детоксикации и первичной стадией биодеструкции веществ при очистке сточных вод.

На рисунке 3 приведен анализ процессов сорбции лауретсульфата натрия на активированном угле и отработанном в аэротенке активном иле.

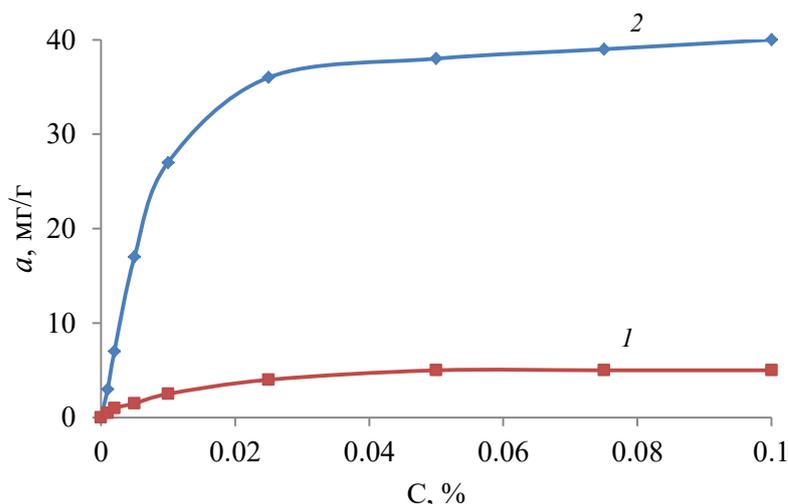


Рис. 3. Изотермы сорбции СПАВ лауретсульфата натрия адсорбентами при 20°C: 1 – активированным углем, 2 – активным илом.

Fig. 3. Isotherms of sorption of sodium laureth sulfate by adsorbents at 20°C: 1 – activated carbon, 2 – activated sludge.

Как видно из рисунка 3, активированный уголь имеет невысокую сорбционную емкость связывания лауретсульфата натрия, тогда как связывающая способность активного ила в 8 раз выше.

На рисунке 4 приведены результаты анализа адсорбции активным илом ионов отдельных тяжелых металлов в зависимости от времени.

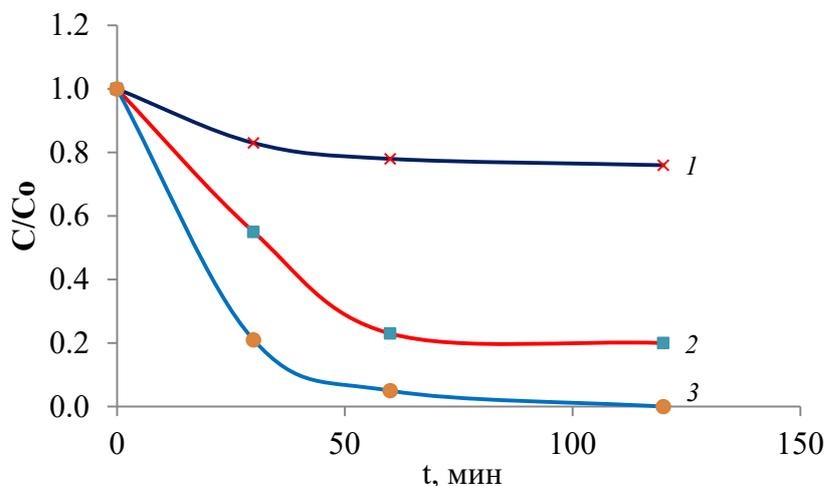


Рис. 4. Относительное изменение концентрации ионов отдельных тяжелых металлов в надосадочной жидкости (C/C_0) в зависимости от времени связывания активным илом при 20°C: 1 – Cr^{6+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – $Fe^{общ}$.

Fig. 4. Relative change in the concentration of some heavy metal ions in supernatant depending on time of binding by the active sludge at 20°C: 1 – Cr^{6+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Fe^{total} .

Как видно из рисунка 4, равновесная концентрация связывания ТМ устанавливается в течение 1–2 ч. Максимальная сорбция наблюдается для ионов железа, минимальная – для ионов Cr^{6+} . Связывание иона Cr^{6+} с активным илом было примерно в 4–5 раз ниже, чем для ионов Cu^{2+} и $Fe^{общ}$.

Полученные результаты согласуются с [17], где отмечается низкая емкость связывания активным илом наиболее токсичного иона Cr^{6+} , имеющего ПДК 0,1 мг/дм³ [18].

Отработанный активный ил уже загрязнен тяжелыми металлами, поэтому для определения a_{\max} ила проводили его обработку комплексоном ЭДТА.

На рисунке 5 приведены изотермы адсорбции ионов Cr^{6+} активным илом иловой камеры до и после обработки ЭДТА или желчью.

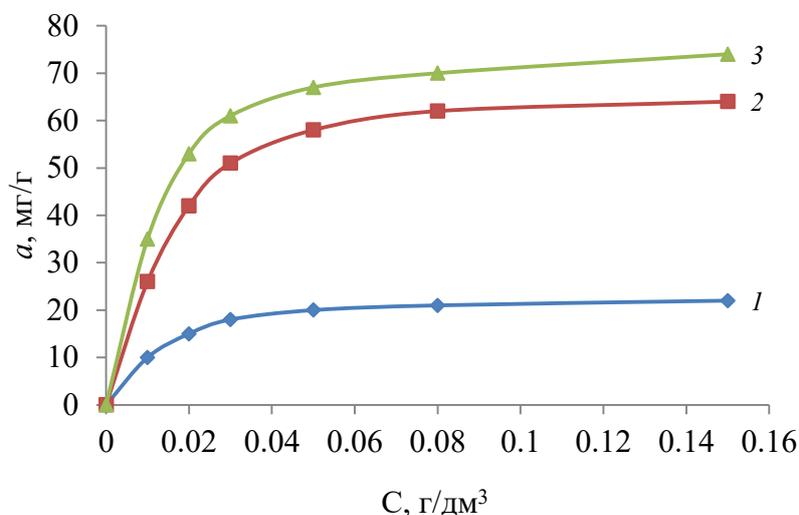


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Cr^{6+} активным илом при 20°C : 1 – до обработки, 2 – после обработки желчью, 3 – после обработки ЭДТА.

Fig. 5. Isotherms of Cr^{6+} ions adsorption by active sludge at 20°C : 1 – before treatment, 2 – after bile treatment, 3 – after EDTA treatment.

Из рисунка 5 видно, что после обработки активного ила ЭДТА или желчью его сорбционная емкость связывания Cr^{6+} увеличивается и достигает максимальных значений в случае ЭДТА обработки.

Отличительной особенностью ЭДТА является способность к связыванию металлов как в кислой, так и в щелочной средах, т.к. комплексон содержит 4 кислотных и 2 основных центра и способен образовывать устойчивые комплексные соединения с большинством катионов тяжелых металлов [19].

ЭДТА не удаляет все тяжелые металлы из активного ила, а только подвижные формы, хелатносвязанные с органикой или неорганикой.

Несколько меньшей максимальной сорбционной емкостью связывания ионов хрома обладал активный ил, обработанный желчью. Желчь, как известно [20], является природным эмульгатором гидрофобных веществ. Она удаляет сорбированные на активном иле токсичные вещества путем включения их внутрь мицелл, тем самым освобождая сорбционные центры поверхности активного ила для связывания ионов тяжелых металлов.

Следует отметить, что обработка активного ила ЭДТА лучше только в случае его преимущественного загрязнения тяжелыми металлами, а в случае загрязнения ила токсичной гидрофобной органикой желчь проявляла большую детоксицирующую способность, чем ЭДТА [15].

В таблице 1 приведены результаты определения констант K и a_∞ в соответствии с уравнением Лэнгмюра для микроорганизмов активного ила, отобранного из иловой камеры и этого же ила, обработанного ЭДТА и желчью.

Таблица 1. Показатели сорбции ионов Cr^{6+} активным илом до и после детоксикации

Сорбент	a_{∞} , мг/г	K , $\text{дм}^3/\text{моль}$
Активный ил	$26,3 \pm 1,8$	$11,0 \pm 0,7$
Активный ил, обработанный желчью	$68,7 \pm 3,1$	$12,1 \pm 0,9$
Активный ил, обработанный ЭДТА	$75,8 \pm 3,4$	$13,4 \pm 0,9$

Анализ изменения максимальной сорбционной емкости активного ила к ионам хрома до и после его обработки показывает, что она увеличивается в 2–3 раза по сравнению с необработанным биосорбентом. Увеличение при этом константы связывания ТМ указывает на то, что в процессе их сорбции активным илом в первую очередь заполняются центры с максимальной энергией связи.

Проведенные модельные исследования показали, что активный ил является хорошим сорбентом СПАВ и ТМ и может быть использован в процессах детоксикации сточных вод.

Далее представляло интерес определить эффективность процессов детоксикации сточных вод активным илом по коридорам аэротенка.

3. Анализ остаточной емкости связывания активного ила в процессе биологической очистки сточных вод

На рисунке 6 приведена укороченная блок-схема очистки сточных вод на городских очистных сооружениях, включающая первичный, вторичный отстойники, аэротенк-вытеснитель и иловую камеру.

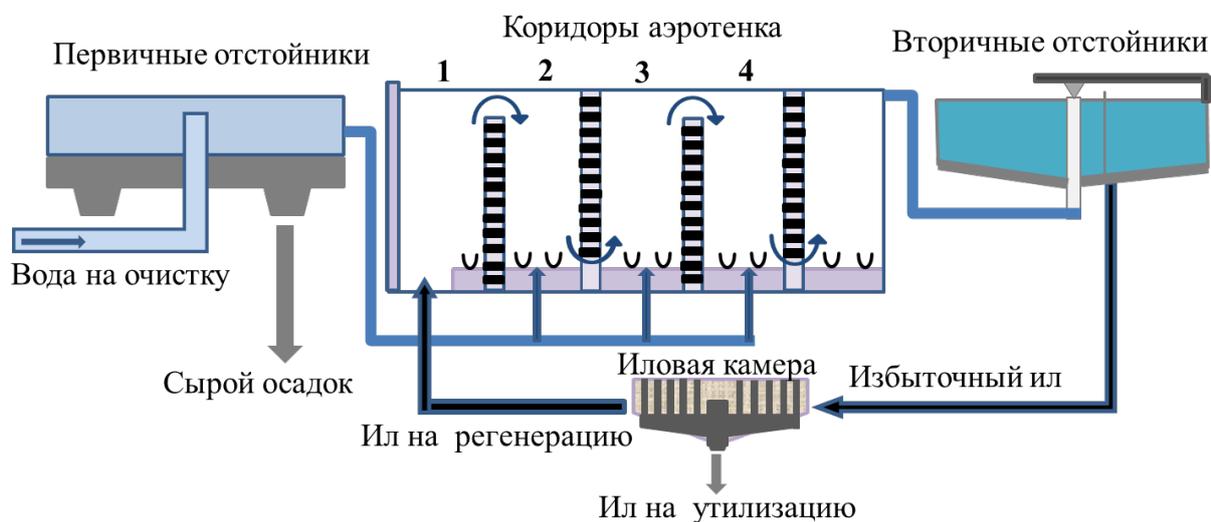


Рис. 6. Блок-схема очистки сточных вод в 4-х коридорном аэротенке с регенератором, размещенным в 1-ом коридоре сооружения.

Fig. 6. Block scheme of wastewater treatment in a 4-corridor aeration tank with a regenerator located in the 1st corridor.

Основную роль в очистке и детоксикации сточных вод берет на себя активный ил аэротенка, который наращивает свою биомассу за счет субстратов

сточных вод. Часть избыточного активного ила из иловой камеры отводится в 1-ый коридор аэротенка на регенерацию и повторное использование, а другая часть направляется в цех обезвоживания и утилизации осадка.

В данной части работы было изучено изменение емкости связывания ионов Cr^{6+} активным илом, отобранным на разных стадиях биологической очистки сточных вод, выраженное в относительных единицах по отношению к ее значению в 1 коридоре аэротенка (рис. 7).

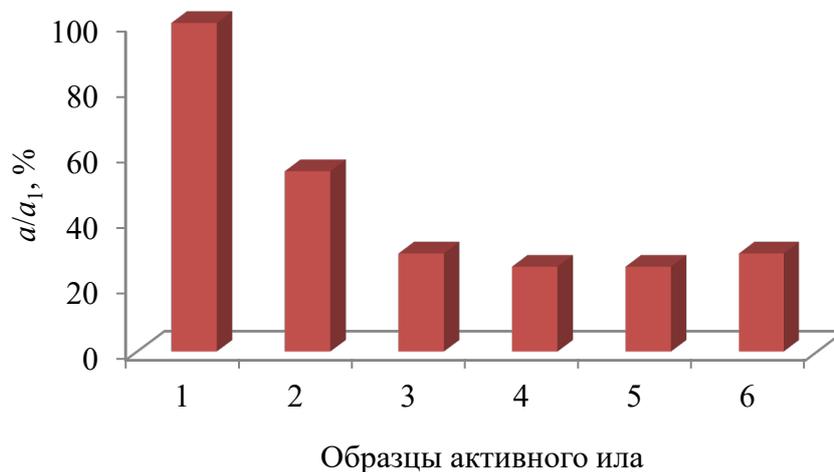


Рис. 7. Относительное значение емкости связывания ионов Cr^{6+} активным илом: 1–4, отобранные из 1 – 4 коридоров аэротенка; 5 – из 2-го отстойника; 6 – из иловой камеры.

Fig. 7. Relative value of the adsorption capacity of active sludge to Cr^{6+} ions: 1, 2, 3, 4 - in 1-4 corridors of aerotank; 5 – in secondary settler; 6 – in sludge camera.

Обращает на себя внимание тот факт, что сорбционная емкость активного ила в 1-ом коридоре аэротенка значительно выше, чем в иловой камере, откуда ил подается в аэротенк. Это может быть связано с протекающими в первом коридоре сооружения процессами регенерации ила.

Механизм данных процессов до конца не изучен. Известно, что за счет исключения процесса сорбции веществ на активном иле (сточные воды в регенератор не подаются), более длительного его пребывания в регенераторе, чем в других коридорах аэротенка и интенсивной аэрации активный ил доокисляет сорбированные, трудно разрушаемые вещества, что приводит к восстановлению его окислительных и сорбционных свойств [1].

С увеличением номера коридора аэротенка остаточная емкость связывания тяжелых металлов снижалась, что согласуется с детоксицирующей ролью активного ила в процессе очистки сточных вод.

Во 2-ом коридоре аэротенка, поступающие из 1-го отстойника сточные воды, богатые органикой и токсичными веществами, смешиваются с регенерированным активным илом. Это приводит к протеканию быстрых стадий биологической очистки, связанных с адсорбцией и биодеструкцией легко доступных субстратов сточных вод. При этом осуществляются как процессы запаса энергии для последующего их размножения, так и связывание

ими токсичных веществ, что приводит к снижению остаточной сорбционной емкости активного ила.

Считается, что основная роль в очистке сточных вод отводится процессам биодеструкции веществ [1]. Это верно только в отношении субстратов, которые одновременно и сорбируются, и разрушаются клетками. В этом случае процессы сорбции субстратов маскируются процессами их ферментативной деструкции, постоянно освобождая активные центры ила для связывания новых веществ.

В отношении токсичных соединений, таких как тяжелые металлы, которые только сорбируются и не разрушаются ферментативными системами клеток, основную роль в очистке сточных вод и их детоксикации играют биосорбционно-биокоагуляционные свойства активного ила.

В 3-ем коридоре аэротенка протекают более медленные процессы биоочистки, связанные с ферментативной деструкцией сорбированных, трудно разрушаемых субстратов, размножением и увеличением биомассы активного ила. В процессе биодеструкции веществ и роста биомассы активного ила осуществляются также процессы дополнительного связывания оставшихся доступных органических и токсичных соединений, что ведет к дальнейшему уменьшению остаточной емкости связывания биосорбента.

В 4-ом коридоре аэротенка завершаются процессы биодеструкции трудноокисляемых веществ, клетки находятся в голодном состоянии, образуют хлопья активного ила, и его остаточная емкость связывания достигает минимума.

На выходе аэротенка и в иловой камере (a/a_1) составляло порядка 30% от его значения в 1 коридоре аэротенка. Это указывает на то, что отработанный активный ил обладает еще достаточно высокой сорбционной емкостью.

Дополнительная обработка активного ила ЭДТА или желчью позволит увеличить его сорбционную емкость, снизить объемы используемого биосорбента для детоксикации и повысить качество очистки сточной воды.

4. Анализ изменения уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки

Знание природы и уровня токсичности сточных вод позволяет управлять эффективностью процессов их детоксикации.

Основную роль в процессе очистки сточных вод от опасных веществ берет на себя активный ил аэротенка, который снижает уровень токсичности вод на 75–84% [6].

Важное значение в процессе детоксикации самого активного ила играет регенератор, который в традиционной схеме очистки сточных вод размещен 1-ом коридоре 4-х коридорных аэротенков с 25% регенерацией.

На протекание в регенераторе процессов детоксикации активного ила указывает характер изменения индекса токсичности сточных вод (рис. 8).

Как видно из рисунка 8, индекс токсичности сточных вод в 1-ом коридоре аэротенка выше, чем в первичном отстойнике, что может быть связано с

осуществлением здесь процессов детоксикации активного ила и сбросом части его токсичных веществ в сточные воды.

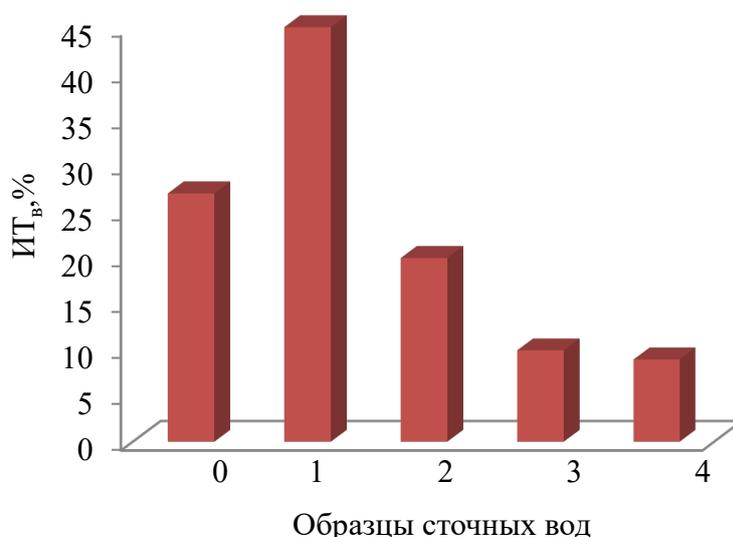


Рис. 8. Изменение индекса токсичности сточных вод по стадиям очистки: 0 – в первичном отстойнике; 1, 2, 3, 4 – в 1–4 коридорах аэротенка.

Fig. 8. Change in the wastewater toxicity index on stages of biological treatment: 0 – in the primary settler; 1, 2, 3, 4 – in the 1–4 corridors of aeration tank.

Наблюдается кажущееся противоречие: при регенерации активного ила в 1-ом коридоре аэротенка одновременно возрастает емкость связывания ила_т (по сравнению с иловой камерой) (рис. 7), и одновременно увеличивается индекс токсичности сточных вод (по сравнению с первичным отстойником) (рис. 8), тогда как далее по коридорам аэротенка отмечается снижение данных показателей в результате связывания активным илом токсичных веществ.

Причина противоречия может быть связана с тем, что активный ил, как биосорбент, способен не только к сорбции, но и десорбции загрязнителей при саморегенерации.

Сбрасываемые в сточные воды токсичные вещества находятся в ней не в ионной или молекулярно-коллоидной формах, хорошо сорбируемых активным илом, а в менее доступной для связывания мицеллярной форме, т.е. внутри или на поверхности мицелл.

На возможность одновременного роста остаточной емкости связывания активного ила и индекса токсичности сточных вод указывают не только данные рисунка 7 и рисунка 8, но также и результаты, приведенные на рисунке 5 и рисунке 9.

Как видно из рисунка 5 и рисунка 9, при обработке активного ила иловой камеры с помощью биоПАВ желчи, одновременно увеличивается и сорбционная емкость связывания ионов тяжелого металла активным илом и индекс токсичности сточных вод.

Полученные результаты согласуются с [1], где отмечается, что присутствие ПАВ в сточных водах усиливает токсичное действие металлов.

Показатели изменения остаточной сорбционной емкости активного ила в аэротенке и индекс токсичности сточных вод коррелируют между собой. Коэффициент корреляции составил 98,7%.

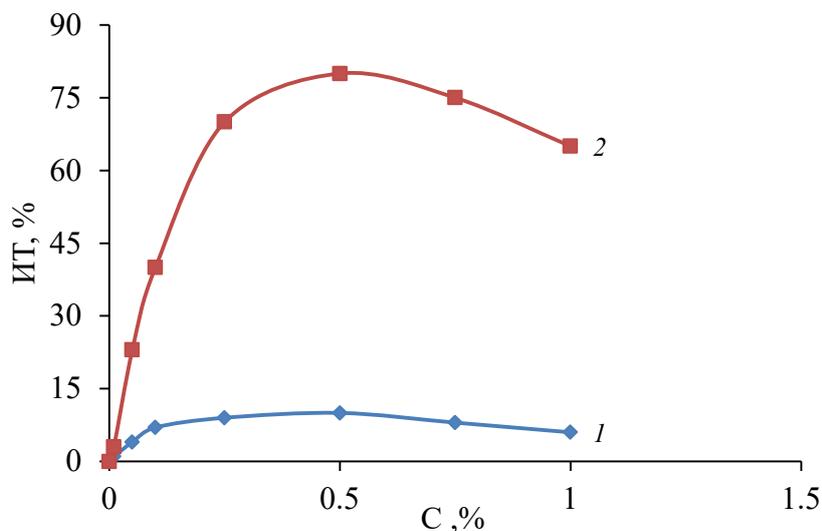


Рис. 9. Анализ влияния концентрации желчи на индекс токсичности среды: 1 – раствор желчи; 2 – желчная вытяжка отработанного активного ила

Fig. 9. Analysis of the effect of bile concentration on the toxicity index of media: 1 – bile solution; 2 – bile extract from active sludge

Это указывает на то, что активный ил и сточные воды образуют единую систему и позволяют контролировать процесс детоксикации сточных вод не только с помощью косвенного показателя остаточной сорбционной емкости активного ила, но и с помощью прямого и более легко определяемого показателя – индекса токсичности сточных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПАВ и тяжелые металлы являются одними из распространенных и опасных загрязнителей водной среды. В работе проведен анализ токсичности сточных вод и их детоксикации активным илом в модельных условиях и на образцах, отобранных на разных стадиях биологической очистки сточных вод на городских очистных сооружениях.

Проведенный анализ поверхностно активных свойств лауретсульфата натрия, одного из представителей СПАВ, широко применяемых при производстве большинства моющих средств, показал, что значение его ККМ составило 0,1%.

При биотестировании влияния лауретсульфата натрия на тест-культуру клеток *E. gracilis* установлено, что зависимость индекса токсичности СПАВ носит нелинейный характер и возрастает с ростом его концентрации. Определение аналога ККМ биологическим методом по изменению уровня токсичности водных сред от концентрации СПАВ дало значение 0,01%, что на порядок ниже величины ККМ, найденной физико-химическим методом. Это может быть связано с тем, что ККМ характеризует концентрацию СПАВ, выше которой он находится полностью в мицеллярной форме, тогда как

биологический аналог ККМ характеризует начальную стадию мицеллообразования. Полученные результаты указывают на то, что СПАВ лауретсульфат натрия проявляет большую токсичность в мицеллярной, чем в молекулярной форме.

Сравнительный анализ токсичности изученного СПАВ и $Fe^{общ}$ показал, что ионы железа обладают более высокой токсичностью, чем лауретсульфат натрия. Совместное присутствие $Fe^{общ}$ и СПАВ в виде лауретсульфата железа увеличивает токсичность водной среды, проявляя синергическое действие и снижая величину летальной дозы LC_{20} в 1,5 раза.

При оценке сорбционных свойств активного ила установлено, что он является хорошим сорбентом СПАВ и тяжелых металлов, проявляя селективность связывания к отдельным веществам в зависимости от энергии их связи с активным илом.

Анализ изменения уровня токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки показал, что активный ил играет основную роль в процессе детоксикации сточных вод городских очистных сооружений.

Полученные данные указывают на то, что сочетание процессов регенерации активного ила и его детоксикации в аэротенке является недостатком традиционной схемы биоочистки сточных вод. Это приводит к циркуляции в аэротенке загрязненного токсичными веществами активного ила, увеличивает токсичность сточных вод и ухудшает качество их очистки.

Применение части избыточного активного ила в качестве биосорбента для дополнительной детоксикации сточных вод до их ввода в аэротенк, а также проведение регенерации или детоксикации возвратного активного ила вне аэротенка позволят значительно снизить уровень токсичных веществ в аэротенке, что положительно скажется на работе очистных сооружений и безопасности окружающей среды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Жмур Н. С. (2003). *Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками*. М.: АКВАРОС.
2. Кузнецов А. Е. (2010). *Прикладная экобиотехнология: в 2-х т.* М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
3. Пахненко Е. П. (2013). *Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения*. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
4. Загрязнение сточных вод тяжелыми металлами и их солями. ООО «Олбест», 2000 – 2018. https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00813134_0.html. (дата обращения 10.01.2021).
5. Игнатенко А. В. (2015). Биосорбционно-биокоагуляционная детоксикация сточных вод микроорганизмами активного ила / А. В. Игнатенко // *Труды БГТУ*, 4 (177). С. 262–266.

6. Sazanovec M. A., Ignatenko A. V. (2014). Detoxication analysis of aquatic environment with biological testing method // *Proceedings of BSTU. Chemistry, Technology of organic matter and Biotechnology*. (4), 162–165.
7. ПНД Ф 12.15.1-08. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод. М.: ФБУ ФЦАО, 2015.
8. ПНД Ф 14.1:2.4.254-2009. Методика измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. М.: ФБУ ФЦАО, 2012.
9. ГОСТ 26713-85. Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка. М.: Изд-во стандартов. 2019.
10. Игнатенко А. В. (2018). Пробоподготовка и биотестирование химической безопасности иловых осадков сточных вод // *Химическая безопасность*, 2 (2). 251–271.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120>
11. ПНД Ф 14.1:2.4.50-96. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: ФБУ ФЦАО, 2011.
12. ПНД Ф 14.1:2.4.48-96. Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М.: ФБУ ФЦАО, 2011.
13. СТБ 17.13.05-33-2014. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество воды. Определение концентрации хрома (VI) и хрома общего в воде фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. Издание официальное: Введ. 28.04.14. Минск: Госкомитет по стандартизации РБ, 2014. 7 с.
14. Игнатенко А. В., Масехнович А.А. (2021). Биосорбционные, биокоагуляционные свойства активного ила и изменение токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки. *Труды БГТУ. Серия 2*. (1). 63–68.
15. Игнатенко А. В. (2020). Экспресс- метод пробоподготовки иловых осадков сточных вод и биотестирования их токсичности. *Химическая безопасность*, 4(1), 80–96.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17005>
16. Постановление министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды РБ от 26 мая 2017 г. № 16 «О некоторых вопросах нормирования сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод» / Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь, 21.06.2017, 8/32141.
17. Шашкина П.С., Дедков Ю.М. (2010). Оценка сорбционных возможностей речных взвешенных веществ различного генезиса. *Вестник Московского государственного областного университета*. С. 65–70.
18. Гигиенический норматив ГН-2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Стандартинформ, 2003.
19. Дрегуло А. М. *Проблемы эколого-химической детоксикации активного ила и его использование в биологической очистке сточных вод*. Автореферат дисс. канд. биол. наук. Санкт-Петербург: Фалкон Принт, 2014.
20. Климов Е.С., Бузаева М.В. (2011). *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод*. Ульяновск: УЛГТУ.
21. Hofman, A. F., Small, D. M. (1967). Detergent properties of bile salts: correlation with physiological functions, *Annu. Rev. Med.*, 18, 333–376.
22. Запольский А.К., Баран А.А. (1987). *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды*. Л.: Химия.

References:

1. Zhmur, N.S. (2003). *Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks*. М.: АКВАРОС (in Russ.).

2. Kuznetsov, A.E. (2010). *Applied ecobiotechnology*: in 2 volumes. M.: BINOM: Laboratory of Knowledge (in Russ.).
3. Pakhnenko, E.P. (2013). *Sewage sludge and other non-traditional organic fertilizers*: M.: BINOM: Laboratory of Knowledge (in Russ.).
4. Wastewater pollution by heavy metals and their salts. ООО «Olbest», 2000 – 2018. https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00813134_0.html. (accessed 10.01.2020) (in Russ.).
5. Ignatenko, A.V. (2015). Biosorption-biocoagulation detoxification of wastewater by active sludge. *Trudy BGTU*, 4(177), 262–266 (in Russ.).
6. Sazanovs, M.A., & Ignatenko, A. V. (2014). Detoxication analysis of aquatic environment with biological testing method. *Proceedings of BSTU. Chemistry, Technology of organic matter and Biotechnology*. (4), 162–165 (in Russ.).
7. ER F 12.15.1-08. Methodical instructions on sampling for wastewater analysis. M.: FBU FTsAO, 2015 (in Russ.).
8. ER F 14.1:2:4.254-2009. Procedure of measuring mass concentrations of suspended substances and calcined suspended substances in samples of drinking, natural and waste water by gravimetric method. M.: FBU FTsAO, 2012 (in Russ.).
9. GOST (State Standard) 26713-85. Organic fertilizers. Method for determining moisture and dry residue. Moscow: Publishing House of Standards Organic fertilizers. Method for determining moisture and dry residue. M.: Izd-vo standartov. 2019 (in Russ.).
10. Ignatenko, A.V. (2018). Sample preparation and biotesting toxicity of sewage sludge wastes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2). 251–271. <https://10.25514/CHS.2018.2.14120> (in Russ.).
11. ER F 14.1:2:4.50-96. Method of measuring the mass concentration of total iron in drinking, surface and wastewater by the photometric method with sulfosalicylic acid. M.: FBU FTsAO, 2011 (in Russ.).
12. ER F 14.1:2:4.48-96. Method of measuring the mass concentration of copper ions in drinking, surface and wastewater by photometric method with lead diethyldithiocarbamate. M.: FBU FTsAO, 2011 (in Russ.).
13. BNS 17.13.05-33-2014. Environmental protection and environmental management. Analytical control and monitoring. Water quality. Determination of the concentration of chromium (VI) and total chromium in water by photometric method with diphenylcarbazine. Izdanie ofitsial'noe:– Vved. 28.04.14. – Minsk: Goskomitet po standartizatsii RB, 2014 (in Russ.).
14. Ignatenko A.V., & Masekhovich A.A. (2021). Biosorption, biocoagulation properties of activated sludge and changes in the toxicity of wastewater during their biological treatment. *Trudy BGTU. Seriya 2*. (1), 63–68 (in Russ.).
15. Ignatenko, A.V. (2020). Express method for sample preparation and sewage sludge waste toxicity biotesting. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 80–96. (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17005>
16. Resolution of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus on May 26, 2017 No. 16 "On some issues of rationing of discharges of chemical and other substances in the composition of wastewater». *Natsional'nyy pravovoy Internet-portal Respubliki Belarus'*, 21.06.2017, 8/32141 (in Russ.).
17. Shashkina, P.S., Dedkov, Yu.M. (2010). Assessment of sorption capabilities of river suspended solids of different genesis. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta*. P. 65–70 (in Russ.).
18. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03. MPC of chemical substances in water of water bodies of economic-drinking and cultural-household water use. M.: Standartinform, 2003. (in Russ.).
19. Dregulo, A. M. (2014). *Problems of ecological and chemical detoxification of activated sludge and its use in biological wastewater treatment* (Ph.D. dissertation). Saint-Petersburg: Falcon Print (in Russ.).
20. Klimov, E.S., & Buzaeva, M.V. (2011). *Natural sorbents and complexones in wastewater treatment*. Ulyanovsk: UISTU (in Russ.).

21. Hofman, A. F., & Small, D. M. (1967). Detergent properties of bile salts: correlation with physio-logical functions. *Annu. Rev. Med.*, 18, 333–376.
22. Zapol'skiy, A.K., & Baran, A.A. (1987). *Coagulants and flocculants in water purification processes*. L.: Khimiya (in Russ.).



Изучение возможности синтеза стабильного субмикронного диоксида олова и его применения для сорбционного извлечения свинца(II) и кадмия(II)

Р. Р. Ильясова¹✉, И. А. Массалимов¹, А. Г. Мустафин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, Уфа, Россия, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.; после доработки: 01.03.2021 г.; принята в печать: 05.03.2021 г.

Аннотация – Исследована возможность химического синтеза субмикронного диоксида олова с размером частиц 3-5 мкм, и изучены сорбционные свойства полученного материала по отношению к ионам свинца(II) и кадмия(II). Показана возможность использования 10%-ого глицерина в качестве стабилизатора размера частиц полученного диоксида олова в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси в системе $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 - \text{NaOH} - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Установлено, что сорбция изученных ионов металлов частицами субмикронного диоксида олова описывается моделью Ленгмюра. Оптимизация условий сорбции позволила достичь высокой сорбционной активности субмикронного диоксида олова по отношению к указанным ионам – свинца(II) 97% и кадмия(II) 77%. Выявлена более высокая сорбционная эффективность субмикронного диоксида олова по сравнению с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, частицы субмикронного размера, стабилизатор размера частиц.

Technologies for elimination of chemical hazards

Study of the possibility of synthesis of stable submicron tin dioxide and its application for sorption extraction Pb(II), Cd(II)

Rimma R. Ilyasova¹✉, Ismail A. Masslimov¹, and Akhat G. Mustafin¹

¹Bashkir State University, Ufa, Russia, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Received: February 10, 2021; Revised: March 1, 2021; Accepted: March 5, 2021

Abstract – The possibility of chemical synthesis and sorption properties of submicron tin dioxide with a particle size of 3-5 microns with respect to Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions are investigated. The possibility of using glycerol as a stabilizer of the particle size of the resulting tin dioxide is shown. It is established that the sorption of the studied metal ions by particles of submicron tin dioxide is described by the Langmuir model. Optimization of the sorption conditions allowed us to achieve a high sorption activity of submicron tin dioxide with respect to the specified ions Pb(II)

97%, Cd (II) 77%. The high sorption efficiency of the obtained submicron tin dioxide hydrosol was revealed in comparison with the corresponding literature data.

Key words: adsorption, heavy metals, submicron particles, the stabilizer of particle size.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы и их соединения относят к распространенным загрязнителям окружающей среды. Обладая кумулятивными, мутагенными и онкогенными свойствами, ионы тяжелых металлов представляют потенциальную опасность для биоты. Попадая из окружающей среды через метаболические цепочки в биосистемы, соединения тяжелых металлов могут привести как к острому, так и к хроническому отравлению живых организмов. В частности, ионы свинца (II) и кадмия (II) способны образовывать устойчивые комплексные соединения в клетках, негативно влияют на реакции свободно-радикального окисления органических молекул, нарушают протекание ферментативных процессов. Наибольшее количество соединений тяжелых металлов поступает в живые системы из водных объектов и с пищей [1–4].

Во многих регионах Российской Федерации установлены достаточно жесткие нормы содержания ионов тяжелых металлов в питьевой воде: по Cd(II) 0,001 мг/л, Pb(II) 0,03 мг/л [5, 6]. Однако часто содержание данных ионов в водах, сбрасываемых в городские канализационные системы, превышает значения предельно допустимой концентрации указанных ионов в десятки и сотни раз.

С целью очистки сточных вод часто используют реагентный способ как наиболее экономичный и доступный. Данный способ основан на превращении соединений тяжелых металлов в нерастворимую форму. Однако указанный метод часто не позволяет извлечь ионы тяжелых металлов в следовых количествах. В этом случае используют сорбционный метод с применением различных сорбентов: активированные угли, оксиды металлов, полимерные сорбенты и другие. Следует отметить, что применяемые в настоящее время сорбенты недостаточно эффективны, а процессы с их участием дорогостоящие. Кроме того, соблюдение условий, требуемых для сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов, затруднительно [7].

В последние годы с развитием нанотехнологий интерес исследователей и технологов все больше привлекают материалы на основе неорганических оксидов, в частности, диоксида олова. Диоксид олова имеет достаточно широкую область практического использования – это электропроводящие пленки, газовые сенсоры, катализаторы, функциональные композиционные материалы и другие. Оксид олова(IV) интересен с точки зрения получения высокодисперсных частиц, так как в результате увеличения площади поверхности материала растет и поверхностная, в частности, сорбционная активность. Для получения высокодисперсных форм диоксида олова применяют различные методы синтеза вещества, например, реакции химического осаждения, золь-гель-технологии в различных вариациях и другие. Так в работах [8–1] изучено получение диоксида олова

электрохимическим синтезом с помощью переменного тока, разложением термически нестабильных соединений. Однако описанные способы требуют наличия специального оборудования, процессы сложно масштабировать из-за их высокой стоимости.

Данная работа посвящена исследованию возможности получения диоксида олова с субмикронным размером частиц простым и экономичным методом химического осаждения, изучению сорбционных характеристик полученного вещества по отношению к ионам Pb(II), Cd(II) с целью применения синтезированного диоксида олова в качестве эффективного сорбента при температурах сорбции, близких к комнатным, сорбционной среды, близкой к нейтральной. Подобраны оптимальные условия синтеза диоксида олова методом химического осаждения, определены факторы, влияющие на сорбцию ионов Cd(II) и Pb(II) частицами субмикронного диоксида олова. Для оценки эффективности изученного сорбента проведено сравнение его сорбционных свойств с аналогичными характеристиками, приведенными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную соль $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ растворяли в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты до полного растворения соли, после чего добавляли воду. По измерению плотности определяли точную концентрацию приготовленного раствора. Разбавленные растворы сульфата олова(IV) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Оксид олова(IV) получен по известной в неорганической химии реакции химического осаждения взаимодействия сульфата олова $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ с раствором гидроксида натрия NaOH [12].



Полученный осадок промывали, сушили при комнатной температуре, далее растирали в порошок. В качестве стабилизатора размера частиц использовали глицерин.

Распределение размера частиц полученного диоксида кремния изучено с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего определять размеры частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм, что обеспечивает высокую точность измерений и минимальное время анализа.

Сорбционное извлечение ионов Pb(II) и Cd(II) проведено в статическом и динамическом режимах по известной методике [13].

Для проведения сорбции ионов Cd(II) и Pb(II) в статическом режиме помещали в коническую колбу необходимое количество порошка диоксида олова (IV) в качестве сорбента, добавляли модельные водные растворы вышеуказанных ионов. Далее после проведения сорбции отделяли осадок от фильтрата, после чего в фильтрате определяли остаточное содержание ионов тяжелых металлов. Для проведения сорбции в динамическом режиме в качестве мини-колонки с сорбентом использовали стеклянную бюретку с воронкой

(длина бюретки 30 см), которую заполнили сорбентом, после чего пропускали через колонку порции водных растворов солей Cd(II), Pb(II). Перед использованием мини-колонку очищали этанолом, промывали бидистиллированной водой, чтобы избежать внешнего загрязнения.

Эффективность сорбции исследована по измерению степени извлечения R (%) и величины сорбции α (моль/г) по формулам:

$$R = [C - C_p / C] \cdot 100\%$$

$$\alpha = (C - C_p) V / m$$

где C и C_p – исходная и равновесная концентрации извлекаемых ионов в водном (модельном) растворе, (моль/л)

V – объем раствора соли, л; m – масса сорбента, г

Для количественного анализа ионов Cd(II), Pb(II) в фильтрате после проведения сорбционного процесса использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр АА - 7000 (Шимадзу). В таблице 1 приведены условия проведения количественного анализа ионов Pb(II), Cd(II) методом атомно-абсорбционной спектроскопии [14].

Таблица 1. Условия проведения анализа на содержание ионов тяжелых металлов при электротермическом способе атомизации исследуемого образца

Table 1. Conditions for the analysis of the content of heavy metal ions in the electrothermal method of atomization of the test sample

Элемент	Длина волны, нм
Cd (II)	228,8
Pb (II)	283,3

Стандартные растворы соединений тяжелых металлов готовили разбавлением государственных стандартных образцов с концентрацией 100 мкг/мл бидистиллированной водой. Для приготовления водных растворов использовали: ГСО 10495 – 2011 ионов кадмия (II); ГСО 10278 – 2011 ионов свинца (II).

Оценку погрешности полученных результатов проводили с использованием критериев Стьюдента (t) и уровня значимости (p). Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование диоксида олова в различных областях промышленности требует высокой устойчивости дисперсных систем, как при их получении, так и при их дальнейшем использовании и хранении.

Влияние условий синтеза на размер частиц диоксида олова

Для поиска оптимальных условий синтеза диоксида олова (IV) в качестве оптимальных параметров получения вещества в субмикронном виде были выбраны: концентрация гидроксида натрия, температура и время хранения диоксида олова.

а) Концентрация гидроксида натрия

На рисунке 1 показана зависимость размера частиц диоксида олова от концентрации гидроксида натрия в исходном растворе. Видно, что с ростом содержания гидроксида натрия увеличивается размер частиц диоксида олова с 2 мкм до 25 мкм. Незначительное увеличение размера частиц, возможно, связано с высокой поверхностной активностью образующихся частиц диоксида олова и протекающей последующей агрегации частиц. При концентрации NaOH 0,7–0,75 моль/л наблюдался наибольший выход продукта реакции диоксида олова - около 70% с размером частиц 3–5 мкм, близкий к субмикронному диапазону размера частиц.

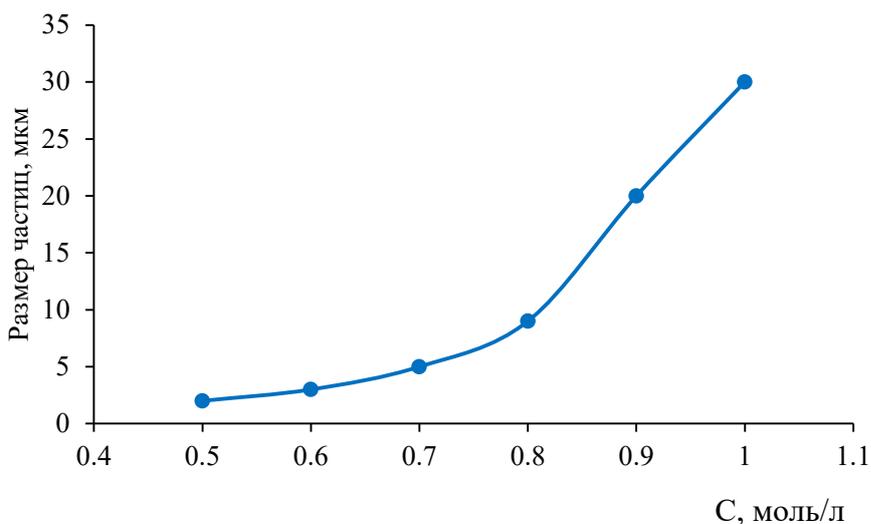


Рис. 1. Зависимость размера частиц SnO₂ от концентрации NaOH в исходном растворе, исходная концентрация соли олова 1 моль/л

Fig. 1. Dependence of the SnO₂ particle size on the NaOH concentration in the initial solution, the initial tin salt concentration is 1 mol/l

б) Время хранения

На рисунке 2 приведена зависимость размера частиц диоксида олова от времени хранения полученного вещества. Видно, что с течением времени происходит агрегация частиц полученного вещества, вследствие чего возможна потеря физико-химической активности, включая сорбционную.

Поэтому для стабилизации размера частиц полученного диоксида кремния потребовалось введение диспергирующего агента. В качестве диспергирующих агентов (стабилизаторов размера частиц) часто используют органические кислоты и их соли, спирты, высокомолекулярные соединения, поверхностно-активные вещества. В работе в качестве стабилизатора размера частиц диоксида олова использован глицерин, хорошо зарекомендовавший себя для получения высокодисперсных систем.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА СТАБИЛЬНОГО СУБМИКРОННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

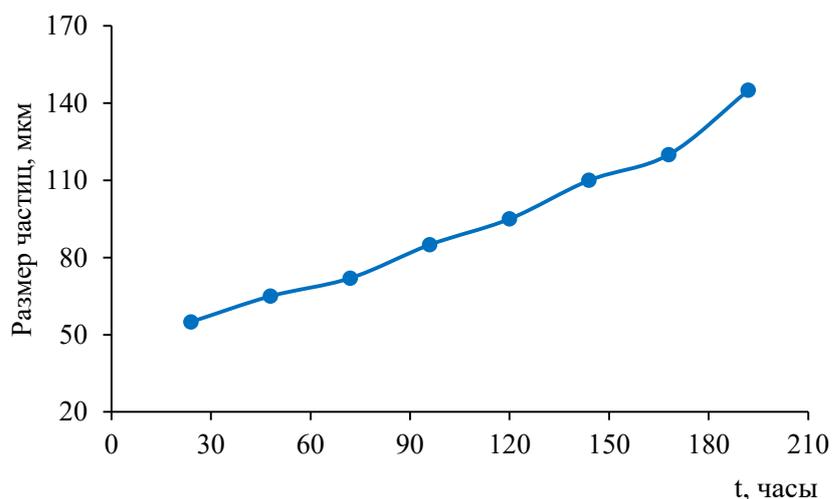


Рис.2. Зависимость размера частиц диоксида олова от времени хранения, концентрация NaOH 0,75 моль/л

Fig. 2. Dependence of tin dioxide particle size on storage time, NaOH concentration 0.75 mol/l

Как следует из результатов, приведенных на рисунке 3, с увеличением концентрации глицерина в системе размер частиц диоксида олова в незначительной степени возрастает, при этом система становится в значительной степени более устойчивой.

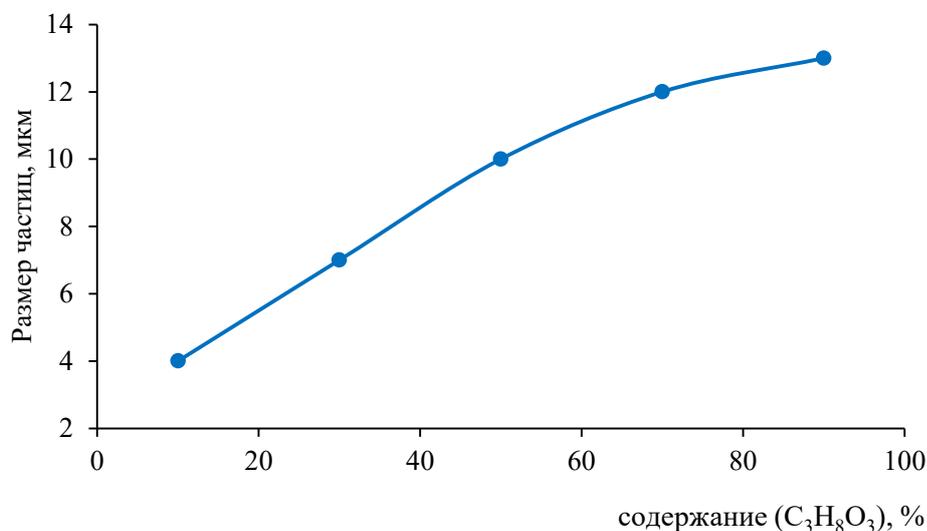


Рис.3. Влияние концентрации глицерина в системе Sn(SO₄)₂, NaOH, C₃H₈O₃ на размер частиц диоксида олова, концентрация NaOH 0,75 моль/л

Fig. 3. Effect of glycerol concentration in the system Sn(SO₄)₂, NaOH, C₃H₈O₃ per tin dioxide particle size, NaOH concentration 0.75 mol/l

При этом наибольшая стабильность частиц диоксида олова по их размеру наблюдалась при соотношении реакционной массы и глицерина 1 : 1000. Размер частиц вещества, полученного при добавлении в смесь 10%-ого глицерина в соотношении 1 : 1000 от общей доли смеси приводило к тому, что

размер частиц диоксида олова оставался постоянным длительное время - до нескольких месяцев.

в) Температура

Влияние температуры на образование диоксида олова оценивалось по величине размера частиц, полученного вещества в процессе протекания реакции в интервале температур от 20°C до 70°C. Из приведенной на рисунке 4 зависимости следует, что с увеличением температуры размер частиц линейно возрастает. Увеличение размера частиц в данном случае, вероятно, связано с ростом скорости протекания реакции образования диоксида олова и увеличением средней кинетической энергии теплового движения молекул реагентов.

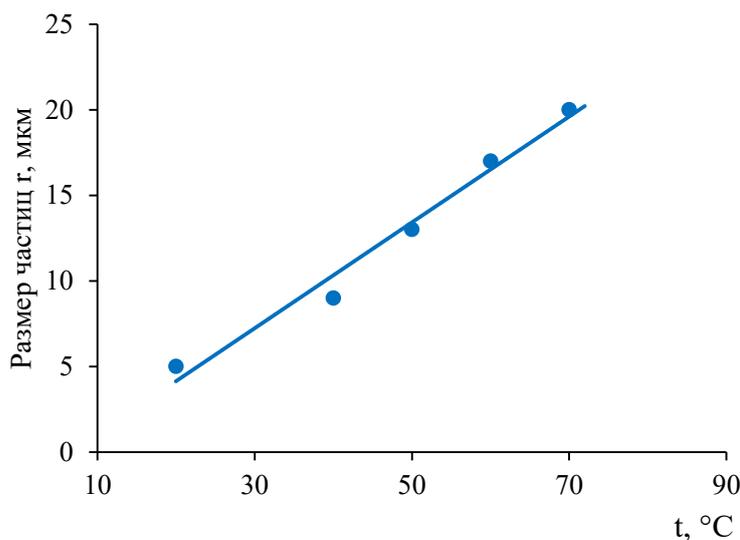


Рис.4. Зависимость размера частиц диоксида олова от температуры, концентрация NaOH 0,75 моль/л

Fig. 4. Temperature dependence of tin dioxide particle size, NaOH concentration 0.75 mol/l

Влияние условий сорбционного извлечения Cd(II), Pb(II)

Для выбора оптимальных условий сорбции катионов металлов из модельных растворов экспериментально установлены условия сорбционного извлечения Cd(II), Pb(II): кислотность среды pH, температура, время установления сорбционного равновесия, соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей кадмия и свинца.

а) pH среды сорбции

Изучение сорбции катионов Cd(II) и Pb(II) частицами субмикронного диоксида олова начинали с установления оптимального значения, так как концентрация ионов водорода в растворе является важным фактором, определяющим равновесие подобных процессов (рисунок 5).

Изучение влияния кислотности на сорбцию Cd(II) и Pb(II) частицами диоксида олова в интервале pH 4-9 показало, что максимальное извлечение ионов наблюдается при pH 6,1-6,2. Уменьшение или увеличение значений pH водной фазы ниже 4 и выше pH 9 приводило к уменьшению величин степени извлечения исследуемых катионов.

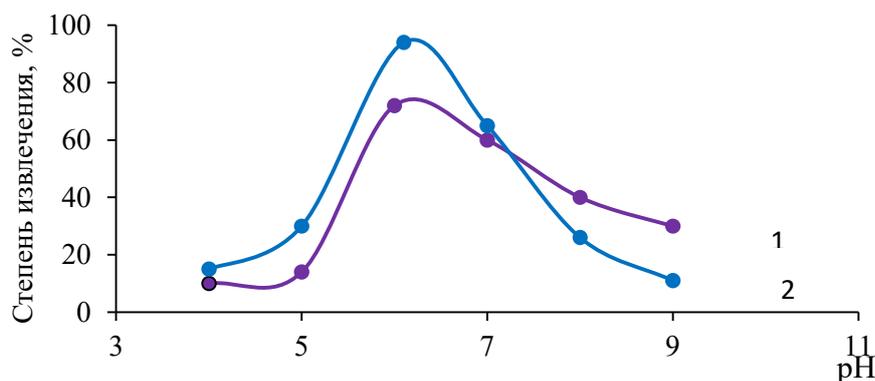


Рис.5. Зависимость степени извлечения Cd(II) – 1 и Pb(II) – 2 от рН среды сорбции частицами диоксида олова при 20°С

Fig. 5. Dependence of the degree of extraction of Cd (II) – 1 and Pb (II) – 2 on the pH of sorption by tin dioxide particles at 20°С

Теория сорбции на поверхности оксидов и гидроксидов металлов в ее современном виде была предложена около 50 лет назад и ее основные положения сохранились в неизменном виде [15, 16]. В соответствии с данной теорией сорбцию на поверхности оксидов (гидроксидов) металлов можно объяснить рядом протекающих процессов в зависимости от рН среды сорбции:

1. Объемное осаждение аквакомплексов металлов в интервале рН < 7.
2. Объемное осаждение гидроксидов металлов и гидроксокомплексов металлов в интервале рН ≥ 7.

б) Температура

Влияние температурного фактора на сорбционное извлечение исследуемых катионов показано на рисунке 6. Видно, что оптимальной температурой сорбции является 20°С. При этом с увеличением температуры сорбция ионов частицами диоксида олова уменьшается, что свидетельствует о протекании физической сорбции, химическое взаимодействие между частицами диоксида олова и катионами металлов отсутствует. Об отсутствии хемосорбции также свидетельствуют значения тепловых эффектов сорбции: 9,77 кДж/моль для иона Рb(II) и 10,37 кДж/моль для иона Cd(II).

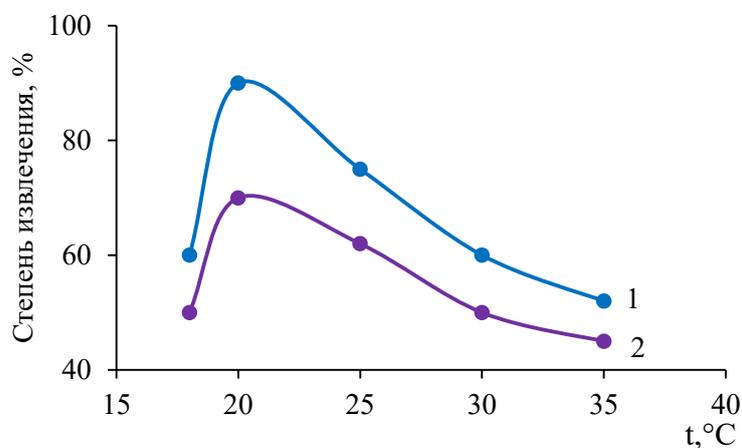


Рис.6. Зависимость степени извлечения Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 частицами субмикронного диоксида олова от температуры сорбции

Fig. 6. Dependence of the degree of extraction of Pb (II) – 1 and Cd (II) – 2 by submicron tin dioxide particles on the sorption temperature

в) Время установления сорбционного равновесия

Наряду с оптимальными значениями рН и температуры сорбции важным фактором, влияющим на протекание процессов сорбции, является время установления сорбционного равновесия. Экспериментально установлено, что оптимальным значением времени установления равновесия сорбции ионов Cd(II), Pb(II) является 30 минут (рис. 7).

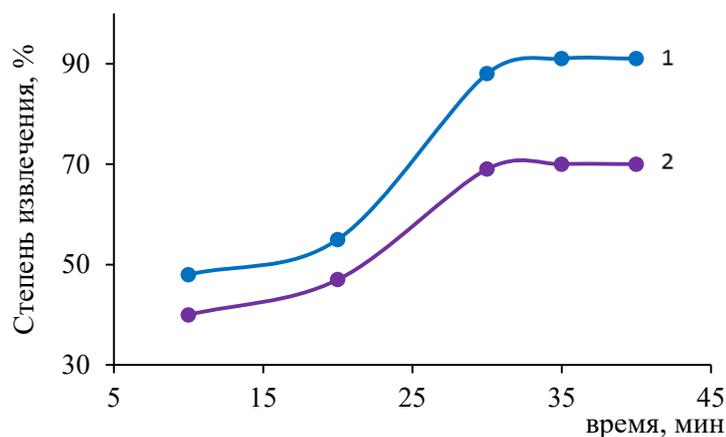


Рис. 7. Зависимость степени извлечения Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 частицами субмикронного диоксида олова от времени установления сорбционного равновесия при 20°C

Fig. 7. Dependence of the degree of extraction of Pb (II) -1 and Cd (II) – 2 by submicron tin dioxide particles on the time of establishing sorption equilibrium at 20°C

г) Соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей кадмия и свинца

На рисунке 8 показана зависимость степени извлечения Cd(II) и Pb(II) от массы сорбента, объем водных растворов солей вышеуказанных катионов равен 25 мл. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением массы сорбента и водного раствора солей Cd(II), Pb(II) является 1 г на 25 мл раствора соли.

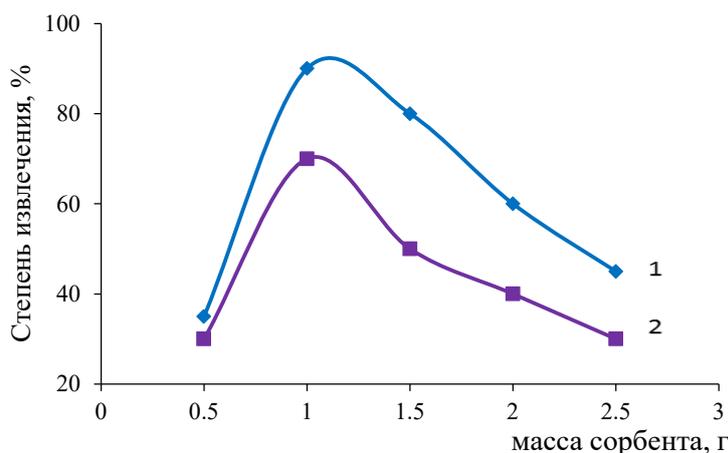


Рис. 8. Зависимость степени извлечения Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 частицами субмикронного диоксида олова от массы сорбента, объем водных растворов солей тяжелых металлов при 20°C = 25 мл

Fig. 8. Dependence of the degree of extraction of Pb (II) -1 and Cd (II) - 2 particles of submicron tin dioxide from the mass of the sorbent, the volume of aqueous solutions of heavy metal salts at 20°C = 25 ml

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные условия сорбции: pH 6,1-6,2; температура 20°C, время установления сорбционного равновесия 30 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей тяжелых металлов 1 г на 25 мл.

Механизм сорбции

Описание равновесий сорбционных процессов на поверхности сорбента является частью общей задачи изучения механизма сорбции, что сводится к выводу уравнений изотерм сорбции и определению констант сорбционного концентрирования.

Для оценки сорбционных характеристик и подтверждения механизма сорбции ионов кадмия и свинца (II) были построены изотермы сорбции. На рисунке 9 приведены изотермы сорбции ионов Cd(II) и Pb(II) из водных растворов их солей.

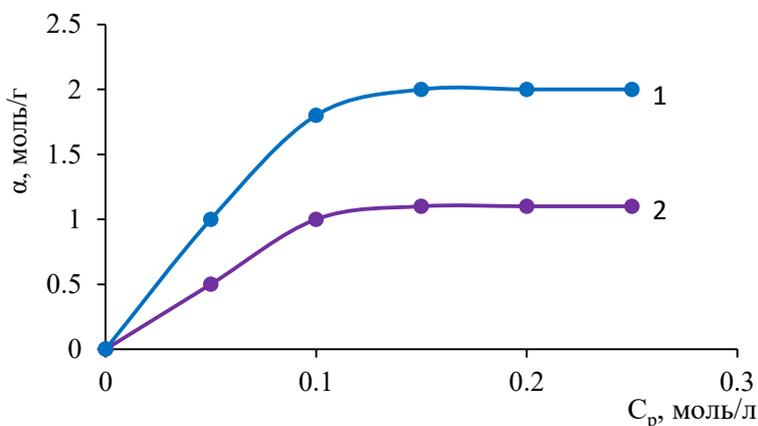


Рис. 9. Изотермы сорбции Pb(II) – 1 и Cd(II) – 2 из водных растворов частицами субмикронного диоксида олова при 20°C

Fig. 9. Isotherms of Pb(II) – 1 and Cd(II) – 2 sorption from aqueous solutions by submicron tin dioxide particles at 20°C

По виду изотерм установлено, что сорбция ионов Pb(II), Cd(II) частицами субмикронного диоксида олова протекает по мономолекулярному механизму Ленгмюра. Данный механизм предполагает, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой и все активные центры на поверхности сорбента обладают равной энергией сорбции. По результатам исследований, приведённым на рисунке, видно, что сродство частиц субмикронного диоксида олова к ионам Pb(II) выше.

Для определения констант, входящих в уравнение Ленгмюра используют линейную форму уравнения данной модели.

$$1/\alpha = 1/S + 1/K_L \times S \times C_S$$

где α – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, моль/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, моль/л; K_L – константа изотермы Ленгмюра; S – максимальная емкость сорбента, моль/г.

Полученные значения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Константы изотерм Ленгмюра
Table 2. Langmuir isotherm constants

Ион металла	K_L	$1/K \times S$	R'^*
Pb(II)	24,7	0,05	0,998
Cd(II)	21,5	0,03	9,998

* R' – коэффициент корреляции

Следует отметить, что при оценке сорбционной активности сорбента необходимо учитывать соблюдение многих факторов, в частности, высокую степень извлечения, простоту и экономичность получения сорбента, сорбционного процесса, возможность переработки отходов сорбции. В таблице 3 приведены степени извлечения, полученные при сорбции изученных катионов частицами субмикронного диоксида олова.

Таблица 3. Степень извлечения R ионов Pb(II) и Cd(II) частицами различных сорбентов: синтезированного диоксида олова, диоксида олова промышленного приготовления, оксида железа (III)

Table 3. The degree of extraction of Pb(II) and Cd(II) ions R by particles of various sorbents: synthesized tin dioxide, industrial tin dioxide, iron (III) oxide

Ион металла	R , %		
	SnO ₂ , синтезированный в работе, размер частиц 3 – 5 мкм	SnO ₂ промышленного производства, размер частиц 200 мкм	Fe ₂ O ₃ × xH ₂ O
Pb(II)	97	73,2	98 [17]; 100 [18]
Cd(II)	77	38,1	45,5 [17]; 65 [19]

По сравнению с диоксидом олова промышленного производства сорбционные характеристики полученного в работе вещества выше, особенно по отношению к ионам кадмия: степень извлечения синтезированного сорбента по отношению к ионам кадмия увеличилась в 2 раза, по отношению к ионам Pb(II) в 1,3 раза. Наблюдаемый эффект можно объяснить более высокой удельной поверхностью полученного диоксида олова.

Видно, что по сорбционной активности по отношению к ионам Pb(II) синтезированный диоксид олова не уступает указанным в литературе материалам, а по отношению к ионам кадмия степень извлечения превышает величины степени извлечения, приведенные в литературе.

Следует отметить, что установленная температура сорбции 20°C; значение pH 6,1 – 6,2, близкое к нейтральным значениям; быстрое время установления сорбционного равновесия 30 минут позволяет обходиться без существенных энергетических затрат на поддержание процесса сорбции, температурных параметров, кислотности среды. Отходы, образовавшиеся в результате сорбции ионов, указанных металлов Cd(II), Pb(II) частицами

субмикронного диоксида олова, достаточно легко переработать методами металлургии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены оптимальные условия синтеза диоксида олова субмикронного размера: при 20°C в системе $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 - \text{NaOH} - \text{глицерин}$ образуются частицы с размером частиц 3 – 5 мкм.
2. Доказана возможность стабилизации размера частиц субмикронного диоксида олова 10%-ным глицерином в соотношении 1 : 1000 к объему реакционной смеси.
3. Исследована сорбция ионов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ частицами субмикронного диоксида олова.
4. Установлено, что сорбция указанных ионов описывается моделью Ленгмюра.
5. Оптимизация условий сорбции ионов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами диоксида олова субмикронного размера: степень извлечения для ионов $\text{Pb}(\text{II})$ составила 97,0%, ионов $\text{Cd}(\text{II}) - 77,0\%$.
6. Диоксид олова может быть рекомендован для практического применения в качестве высокоэффективного сорбента для извлечения ионов $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. (2002). *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века.* М.: РУДН.
2. Ильясова Р.Р., Саптаров Ю.Н., Князева О.А., Сапатрова Л.М., Когина Э.Н. (2018). Определение ионов тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии в плазме крови при интоксикации медно-цинковой колчеданной рудой. *Вестник Башкирского университета.* 23(2), 316–322. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2018.2.11>
3. Ильясова Р.Р., Саптарова Л.М., Когина Э.Н., Саптаров Ю.Н., Насибуллин А.Д., Каримова Г.И., Юрасов А.Ю. (2019). Определение тяжелых металлов в минерализатах биологических объектов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. *Вестник Башкирского университета.* 24(1), 76–80. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.13>
4. Мур Дж., Рамамурти С. (1987). *Тяжелые металлы в природных водах.* М.: Мир.
5. Требования к качеству питьевой воды (СанПин 2.1.4.1074-01). http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/ (дата обращения 26.02.2021)
6. Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. (1985). *Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде.* Справочник. Л.: Химия.
7. Долина Л.Ф. (2008). *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов.* Днепропетровск: Континент.

8. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С. Синтез и свойства тонких пленок на основе фаз системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$. (2014). *Неорганические материалы*. 8, 874–880.
<https://doi.org/10.7868/s0002337x14080053>
9. Зима Т. (2017). Синтез и исследование трехмерных цветочно-подобных структур на основе диоксида олова. *Неорганические материалы*. 12, 1311.
<https://doi.org/10.7868/s0002337x17120090>
10. Рязузов А.П., Немкаева Р.Р., Гусейнов Н.Р. (2018). Влияние условий синтеза и наночастиц олова на структуру и свойства композитных тонких пленок $\alpha\text{-C:H<Sn>}$. *Физика и техника полупроводников*. 10, 1207–1259. <https://doi.org/10.21883/ftp.2018.10.46463.8785>
11. Максимова Н.К., Бирюков А.А., Севастьянов Ю.А., Черников Е.В. (2020). Структура и свойства сенсоров сероводорода на основе тонких пленок диоксида олова. *Журнал прикладной химии*. 93(3), 414–424. <https://doi.org/10.31857/s0044461820030147>
12. Лидин Р.А. (2000). *Химические свойства неорганических веществ*. М.: Химия.
13. Ровенский Б.В. (2008). *Лабораторный практикум по общей и биофизической химии*. М.: Наука.
14. ПНДФ 16.1:2:2.2:2.3.78-2013. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков, сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии (2013). М.
http://standartgost.ru/g/%D0%9F%D0%9D%D0%94_%D0%A4_16.1:2:2.2:2.3.78-2013 (дата обращения 26.02.2021).
15. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chim. Acta*. 42, 223–244.
16. Каплаушенко А.Г., Пряхин О.Р., Варинский Б.О., Юрченко И.О., Щербак М.О., Самелюк Ю.Г., Кучерявий Ю.М., Гулина Е.С. (2016). *Physical and chemical properties of dispersive systems*. Запорожье: ЗГМУ.
17. Grover V.A., Hu J.A., Shipley H.J. (2012). Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 86–92. <https://doi.org/10.1002/etc.712>
18. Shipley H.J., Engates R.E., Grover V.A. (2013). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 1727–1736.
19. All-Saad K.A., Amr M.A., Hadi D.T. (2012). *Arab. J. Nuclear Sci. a. Applications*. 45(2), 335–346.

References:

1. Davydov S. L., Tarasov V. I. (2002). *Heavy metals as supertoxicants of the XXI century*. М.: RUDN. (in Russ.)
2. Ilyasova R. R., Saptarov Yu. N., Knyazeva O. A., Sapatrova L. M., Kogina E. N. (2018). Determination of heavy metal ions by atomic absorption spectrometry in blood plasma during intoxication with copper-zinc pyrite ore. *Bulletin of the Bashkir University*. 23(2), 316–322. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2018.2.11>. (in Russ.)
3. Ilyasova R. R., Saparova L. M., Kogina E. N., Sattarov Yu. N., Nasibullin A. D. Karimova G. I. Yurasov, A. Y. (2019). Determination of heavy metals in mineralizate biological objects by the method of atomic absorption spectrometry. *Bulletin of the Bashkir University*. 24(1), 76–80. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2019.1.13> (in Russ.)
4. Moore J., Ramamoorthy S. (1987). *Heavy metals in natural waters*. М.: World.
5. Requirements for the quality of drinking water (SanPiN 2.1.4.1074-01). http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/ (accessed 26.02.2021) (in Russ.)
6. Bepamyatnov G. P., Krotov Yu. A. (1985). *Maximum permissible concentrations of chemicals in the environment. Guide*. L.: Chemistry. (in Russ.)

7. Dolina L. F. (2008). *Modern equipment and technologies for wastewater treatment from heavy metal salts*. Dnipropetrovsk: The Continent. (in Russ.)
8. Borilo L. P., Petrovskaya T. S., Lyutova E. S. (2014). Synthesis and properties of thin films based on the phases of the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ system. *Inorganic materials*. 8, 874–880. <https://doi.org/10.7868/s0002337x14080053> (in Russ.)
9. Zima T. (2017). Synthesis and research of three-dimensional flower-like structures based on tin dioxide. *Inorganic materials*. 12, 1311. <https://doi.org/10.7868/s0002337x17120090> (in Russ.)
10. Ryaguzov A. P., Nemkaeva R. R., Huseynov N. R. (2018). Influence of tin synthesis conditions and nanoparticles on the structure and properties of composite thin films a-C: H<Sn>. *Physics and engineering of semiconductors*. 10, 1207–1259. <https://doi.org/10.21883/ftp.2018.10.46463.8785> (in Russ.)
11. Maksimova N. K., Biryukov A. A., Sevastyanov Yu. A., Chernikov E. V. (2020). Structure and properties of hydrogen sulfide sensors based on thin tin dioxide films. *Journal of Applied Chemistry*. 93(3), 414–424. <https://doi.org/10.31857/s0044461820030147>.
12. Lidin R. A. *Chemical properties of inorganic substances*. (2000). M.: Chemistry.
13. Rovenskiy B. V. (2008). *Laboratory workshop on general and biophysical chemistry*. Moscow: The science.
14. PNDF 16.1:2.2.2:2.3.78-2013. Method of measuring the mass fraction of mobile forms of metals: copper, zinc, lead, cadmium, manganese, nickel, cobalt, chromium in samples of soils, soils, bottom sediments, sediments, and wastewater by atomic absorption spectrometry (2013). http://standartgost.ru/g/%D0%9F%D0%9D%D0%94_%D0%A4_16.1:2.2.2:2.3.78-2013 (accessed 26.02.2021) (in Russ.)
15. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) *Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems*. Croat. Chim. Acta. 42, 223–244.
16. Kaplaushenko A. G., Pryakhin O. R., Varinsky B. O., Yurchenko I. O., Shcherbak M. O., Samelyuk Yu. G., Kucheryaviy Yu. M., Gulina E. S. (2016). *Physical and chemical properties of dispersive systems*. Zaporozhye: ZSMU. (in Russ.)
17. Grover V.A., Hu J.A, Shipley H.J. (2012). Adsorption and desorption of bivalent metals to hematite nanoparticles *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 86–92. <https://doi.org/10.1002/etc.712>
18. Shipley H.J., Engates R.E., Grover V.A. (2013). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by hematite nanoparticles: effect of sorbent concentration, pH, temperature, and exhaustion. *Environ. Sci, Pollut. Res.* 20, 1727–1736.
19. All-Saad K.A., Amr M.A., Hadi D.T. (2012). *Arab. J. Nuclear Sci. a. Applications*. 45(2), 335–346.



Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 662.2

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19006

О химической безопасности выжигания гексогенсодержащих взрывчатых веществ из артиллерийских снарядов. Обзор

В. Ю. Мелешко¹✉, Г. Я. Павловец¹, А. М. Червякова¹

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого Министерства обороны РФ, г. Балашиха, Московская обл., Россия, e-mail: vladmelva@rambler.ru

Поступила в редакцию: 17.02.2021 г., после доработки: 31.03.2021 г. принята в печать: 05.04.2021 г.

Аннотация - Проведен краткий анализ способов утилизации артиллерийских снарядов с разрывными зарядами неплавких гексогенсодержащих взрывчатых веществ (ВВ) типа А-IX-1 и А-IX-2. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований по выжиганию зарядов ВВ из снарядов с гексогенсодержащим снаряжением. Предложено для обеспечения химической безопасности осуществлять выжигание ВВ с использованием технологий кипящего слоя. Рассмотрен механизм выжигания ВВ компактными струями текучего зернистого материала, в частности, песка с использованием модуля выжигания на основе аппарата с кипящим (псевдооживленным) фонтанирующим слоем.

Ключевые слова: взрывчатое вещество, выжигание, кипящий (псевдооживленный) слой, разрывной заряд, снаряд, тепловой нож.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 662.2

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19006

About the chemical safety of burning hexogen-containing explosives from artillery shells – a review

Vladimir Yu. Meleshko¹✉, Georgiy Ya. Pavlovets¹, Anastasiya M. Chervyakova¹

¹The Military Academy of Strategic Rocket Troops after Peter the Great, Balashikha, Moscow Region, Russia, e-mail: vladmelva@rambler.ru

Received: February 17, 2021; after revision: March 31, 2021; accepted: April 5, 2021

Abstract - A brief analysis of the methods of disposal of artillery shells with explosive charges of non-fusible hexogen-containing explosives (HE) of type A-IX-1 and A-IX-2 is carried out. The results of experimental and theoretical studies on the burning of explosive charges from shells with hexogen-containing equipment are presented. It is proposed to burn explosives using fluidized bed technologies to ensure chemical safety. The mechanism of explosive combustion by compact jets of

fluid granular material, in particular, sand, using a combustion module based on an apparatus with a boiling (fluidized) fountaining bed is considered.

Key words: explosive, combustion, boiling (fluidized) bed, explosive charge, projectile, thermal knife.

ВВЕДЕНИЕ

Для утилизации артиллерийских снарядов с разрывными зарядами неплавких гексогенсодержащих взрывчатых веществ (ВВ) типа А-IX-1 и А-IX-2 может быть использовано несколько технологий. Условно их можно разделить на: технологии подрыва, извлечения зарядов ВВ из корпусов снарядов с последующей утилизацией ВВ и технологии выжигания ВВ из корпусов снарядов [1–5].

Интенсивное использование способа подрыва в период с 2010 по 2012 г. показало неприемлемость данной технологии, оказывающей крайне негативное влияние на окружающую среду и не обеспечивающей требования по ресурсосбережению [6].

Для извлечения ВВ из корпусов снарядов разработан целый ряд способов, основанных на механическом воздействии на разрывной заряд ультразвука, ударных волн, струй жидкости и др. Наибольшее распространение получили гидродинамические способы с использованием высоконапорных или кавитирующих водяных струй [7–12]. В качестве рабочей жидкости может использоваться не только вода, но и растворители, например, ацетон [13, 14].

На выходе технологического цикла получаются пустые корпуса снарядов, которые могут быть использованы повторно, и, отдельно, их взрывчатое наполнение. Наиболее актуальным является вопрос дальнейшего использования полученных вторичных ВВ. На сегодняшний день этот вопрос остается нерешенным, что обусловлено отсутствием спроса на такие материалы от потенциальных потребителей (из-за малых партий поставки, нестабильности свойств ВВ после длительного хранения, в ряде случаев опасности обращения с ними и т.д.). Накопление таких неостребованных ВВ требует дополнительных расходов на хранение, охрану и контроль состояния. Поэтому принятая практика в отношении вторичных ВВ рассматриваемого типа заключается в их сжигании.

Анализ возможных направлений использования энергетических ресурсов при сжигании вторичных ВВ [3, 5, 12] показывает ряд их существенных недостатков. Предлагаемые способы являются организационно сложными, вследствие того, что связаны с условиями, накладываемыми правилами оборота взрывчатых материалов в РФ. Эти правила предусматривают строгий учет движения этих материалов от синтеза до ликвидации.

При операциях совмещения взрывчатых материалов с твердыми коммунальными отходами (ТКО) или котельными топливами также должна гарантироваться невозможность их несанкционированного использования.

Вместе с тем, при добавлении отходов энергетических материалов в ТКО или котельные топлива увеличения энергетики полученного горючего не

происходит поскольку теплота сгорания ВВ составляет менее 10 МДж/кг, тогда как теплота сгорания ТКО, очищенных от металлов и других инертных материалов, оценивается в 12...15 МДж/кг. Сжигание металлизированных ВВ типа А-IX-2 в таких смесях приводит к повышенному содержанию оксидов азота в продуктах сгорания вследствие высокой температуры сгорания металлов, а образование большого количества конденсированной фазы, состоящей преимущественно из оксида алюминия, ведет к образованию шлаковых отложений на поверхностях котла и повышению вероятности возникновения прогаров в конструкционных элементах котлов [15, 16].

В некоторых случаях представляется целесообразным для снарядов, корпуса которых не могут быть использованы повторно, а ВВ остается неостребованным, осуществлять выжигание разрывных зарядов ВВ в корпусе снаряда. Такой подход позволяет сочетать в одном технологическом процессе операции извлечения и уничтожения зарядов ВВ, что делает технологию выжигания приоритетной по стоимостным показателям и производительности.

Данная технология на сегодняшний день является недостаточно отработанной, так как стабильное послойное горение ВВ на практике не реализуется в силу специфических свойств гексогена [17–19], что приводит к неполноте выгорания ВВ, увеличению продолжительности выжигания и обуславливает высокую вероятность детонации заряда [20].

Кроме того, технология характеризуется выбросом на площадку сжигания большого количества продуктов сгорания ВВ, в том числе, больших количеств оксида алюминия (рис. 1).



Рис. 1. Вид площадки сжигания после выжигания взрывчатого наполнения из боеприпасов
Fig. 1. View of the incineration site after burning out explosive filling from ammunition

Из краткого анализа проблемы следует необходимость разработки новых технических решений для обеспечения безопасного выжигания как зарядов ВВ из корпусов снарядов, так и сжигания вторичных ВВ, извлеченных из корпусов снарядов. Учитывая, что вопросы ликвидации вторичных ВВ достаточно подробно рассмотрены в работе [21], в настоящей статье представлен опыт разработки некоторых технических решений при выжигании разрывных зарядов ВВ из снарядов.

Способы выжигания взрывчатого наполнения из корпусов снарядов

Количество и состав основных продуктов горения ВВ в замкнутом корпусе снаряда, полученные с использованием программы термодинамического расчета «Терра» [22] при адиабатическом расширении и давлении в камере снаряда 0,3 МПа, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Количество и состав основных продуктов горения ВВ в замкнутом объеме
Table 1. The number and composition of the main combustion products of explosives in a closed volume

Тип ВВ	Количество продуктов горения г/кг					
	СО	СО ₂	Н ₂ О	Al ₂ O ₃ *	N ₂	H ₂
А-IX-1	398,7	99,0	124,3	-	179,6	17,7
А-IX-2	385,3	2,2	0,5	377,0	136,7	25,8

* С учетом окисления всех промежуточных соединений алюминия кислородом воздуха.

Наибольшую опасность для окружающей среды представляет отход оксида алюминия Al₂O₃. Его предельно допустимые концентрации (в воздухе рабочей зоны – ПДК_{рз} и в воде – ПДК_в) в различных средах представлены в таблице 2 [23–26].

Таблица 2. Гигиенические нормативы для Al₂O₃, образующегося при сжигания ВВ, входящего в состав отходов

Table 2. Hygienic standards for Al₂O₃ formed during the combustion of explosives included in the waste

Вещество	ПДК _{рз} , мг/м ³	ПДК _в , мг/л	Класс опасности по воздуху	Класс опасности по воде
Алюминия триоксид (Al ₂ O ₃)	6	0,01	4	не установлен

Эти гигиенические нормативы следует учитывать при оценке безопасности выжигания зарядов ВВ из снарядов.

Способы выжигания ВВ с использованием «теплового ножа»

Интенсификация процесса выжигания взрывчатого наполнения из корпусов снарядов, основанная на современных представлениях о механизме горения гексогена [17, 18], может быть осуществлена, например, при использовании способа «теплового ножа», обеспечивающего локальное повышение температуры поверхностного слоя горящего ВВ, повышение температуры поверхности и полноты сгорания ВВ за счет интенсификации теплопередачи от газовой фазы к поверхности горения [27].

Проведенные экспериментальные работы по выжиганию разрывных зарядов состава А-IX-2 показали, что использование теплового ножа, например, в виде тяжелой металлической пластины значительно ускоряет и интенсифицирует процесс, обеспечивая, в большинстве случаев, полное выгорание взрывчатого наполнения снаряда. Схема расположения элементов экспериментального устройства выжигания с тепловым ножом в виде

металлической пластины и получаемые результаты представлены на рисунке 2 и рисунке 3.

Другим вариантом реализации способа теплового ножа является использование разогретого металлического тела в форме шара с диаметром, находящимся в пределах от 0,2 до 0,7 минимального диаметра заряда выжигаемого ВВ [28].

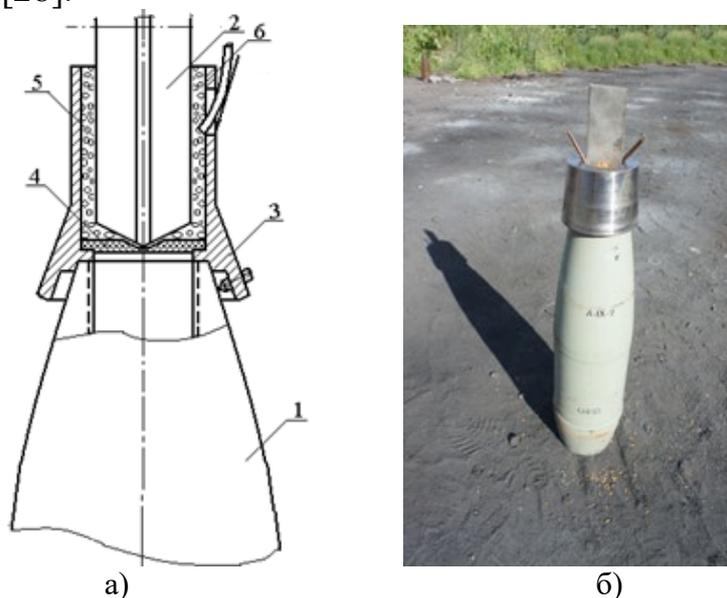


Рис. 2. Схема расположения элементов устройства выжигания с тепловым ножом: а) 1 – снаряд; 2 – тепловой нож; 3 – насадка на головную часть; 4 – сгорающая мембрана; 5 – засыпка греющего материала (пороха); 6 – огнепроводный шнур; б) внешний вид экспериментальной сборки

Fig. 2. Layout of the elements of the burning device with a thermal knife: a) 1 – projectile; 2 – heat knife; 3 – nozzle on the head; 4 – combustion membrane; 5 – filling of heating material (gunpowder); 6 – fuse cord; b) the appearance of the experimental assembly

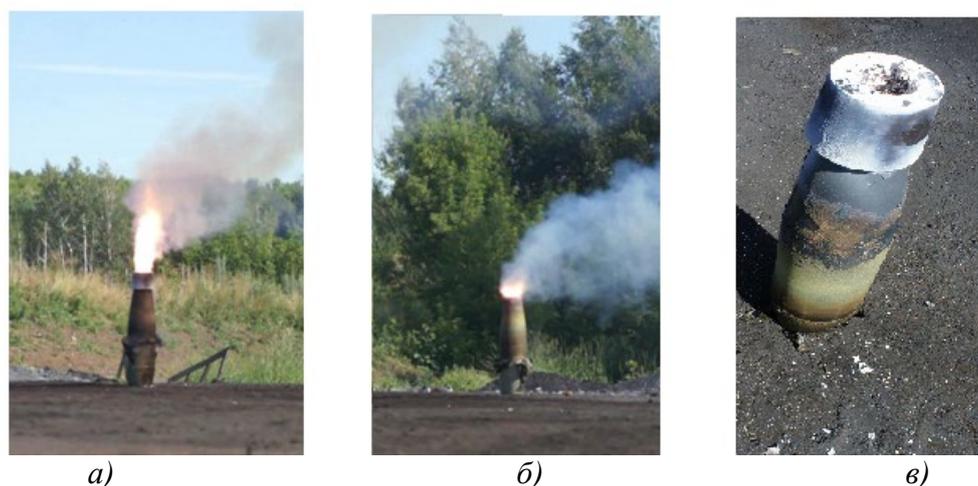


Рис. 3. Использование теплового ножа при выжигании ВВ из корпусов снарядов: а) с тепловым ножом; б) без теплового ножа; в) снаряд после выжигания

Fig. 3. Using a thermal knife when burning explosives from shells: a) with a thermal knife; b) without a heat knife; c) a projectile after burning

Как показала экспериментальная отработка данного технического решения (рис. 4), запаса тепла, сообщаемого заряду ВВ от нагретого одного

или нескольких металлических шаров, не хватает для обеспечения полного выжигания ВВ из корпуса снаряда.



Рис. 4. Сборки расснаряжаемых снарядов с лидирующими элементами в виде металлических шаров.

Fig. 4. Assemblies of demilitarized projectiles with leading elements in the form of metal balls.

Вариантом рассматриваемого способа является способ, заключающийся в выжигании заряда взрывчатого вещества из вертикально установленной металлической оболочки боеприпаса путем инициирования послойного горения взрывчатого вещества со стороны его верхней свободной поверхности воздействием на эту поверхность нагретого до высокой температуры поджигающего тела, отличающийся тем, что поджигающее тело в виде гранул выполняют из безгазового теплоинерционного теплового состава, размещенного в корпусе снаряда в контакте со свободной поверхностью, как это показано на рисунке 5а.

Состав может быть выполнен, например, на основе оксида хрома (III) и алюминия и выбран из условия обеспечения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Инициирование послойного горения производится, как и в предыдущих случаях, воздействием промежуточного горючего вещества, например, пороха, которое предварительно помещают в снаряд на поверхность ВВ.

Экспериментальная отработка способа показала, что при тепловыделении в процессе горения гранул около 2 кДж/г, нескольких гранул недостаточно для полного выжигания ВВ из снаряда (рисунок 5б).



Рис. 5. Выжигание заряда ВВ при использовании гранул из безгазового теплоинерционного теплового состава.

Fig. 5. Burning out an explosive charge when using granules from a gas-free heat-inertial thermal composition.

Для устранения вышеуказанного недостатка авторами предложено устройство, подающее к горячей поверхности ВВ необходимую массу гранул, которая обеспечивает полное выжигание заряда ВВ [29], как это представлено на рисунке 6, а также улавливание и сбор оксида алюминия, и обработку газообразных продуктов сгорания ВВ.

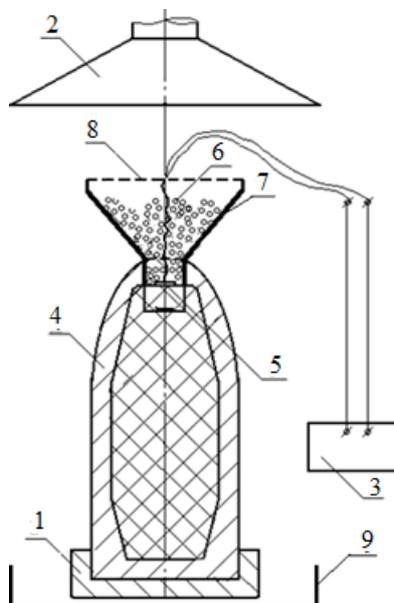


Рис. 6. Устройство для осуществления способа: 1 – стапель для закрепления снаряда; 2 – зонт вентиляционного вытяжного устройства; 3 – пульт дистанционного воспламенения; 4 – корпус снаряда; 5 – воспламенительный состав; 6 – насадка из сферических гранул; 7 – воронка; 8 – сетчатый отбойник; 9 – поддон для сбора конденсированной фазы

Fig. 6. Device for implementing the method: 1 – slipway for securing the projectile; 2 – umbrella of the ventilation exhaust device; 3 – remote ignition; 4 – shell body; 5 – igniting composition; 6 – a nozzle made of spherical granules; 7 – funnel; 8 – mesh bump stop; 9 – tray for collecting the condensed phase

В этом случае по мере увеличения свободного объема внутри снаряда происходит пополнение объема насадки внутри полости снаряда до расчетной величины за счет поступления свободно текучих гранул из воронки, закрепленной на горловине снаряда. За счет протока продуктов сгорания ВВ через образованный таким образом продуваемый насадочный слой гранулы остаются подвижными и равномерно распределяются по свободной поверхности ВВ, обеспечивая равномерное инициирование горения как за счет кондуктивной теплопроводности при контактах, так и за счет радиационной теплопередачи от излучающего тела.

Зольный остаток, остающийся в корпусе снаряда, состоит в основном из оксида алюминия от ВВ и хрома. Оксид алюминия при массовой ликвидации снарядов с алюминизированным снаряжением может быть отправлен на переработку для дальнейшего использования. Металлический хром, составляющий до 50% массы остатка теплового состава гранул, может быть извлечен из него для повторного применения обычными металлургическими технологиями.

Выжигание ВВ с использованием кипящего (псевдооживленного) слоя

Как недостаток рассмотренных выше способов выжигания ВВ из снарядов следует отметить невозможность сохранения тепловой энергии, выделяющейся при горении ВВ как вторичного ресурса. Вместе с тем, выжигание разрывных зарядов прессованных ВВ из артиллерийских снарядов может стать взрывобезопасным и энергосберегающим процессом при использовании технологий обработки материалов в кипящем (псевдооживленном) слое. Эти современные и развивающиеся технологии позволяют осуществлять интенсивное взаимодействие зернистой рабочей среды с обрабатываемым материалом, аккумулировать выделяющееся тепло в накопителях и распределять во времени расходование накопленного тепла для различных потребителей, например, электрогенераторов и тепловых сетей.

Для этих целей может быть использован модуль выжигания, схема которого представлена на рисунке 7 [29]. Он содержит цилиндроконический корпус с центральной трубой пневмотранспорта. Нижний конец трубы пневмотранспорта установлен выше основания корпуса на расстояние, определяющее перенос частиц из кольцевого псевдооживленного слоя преимущественно в конической части корпуса в трубу пневмотранспорта.

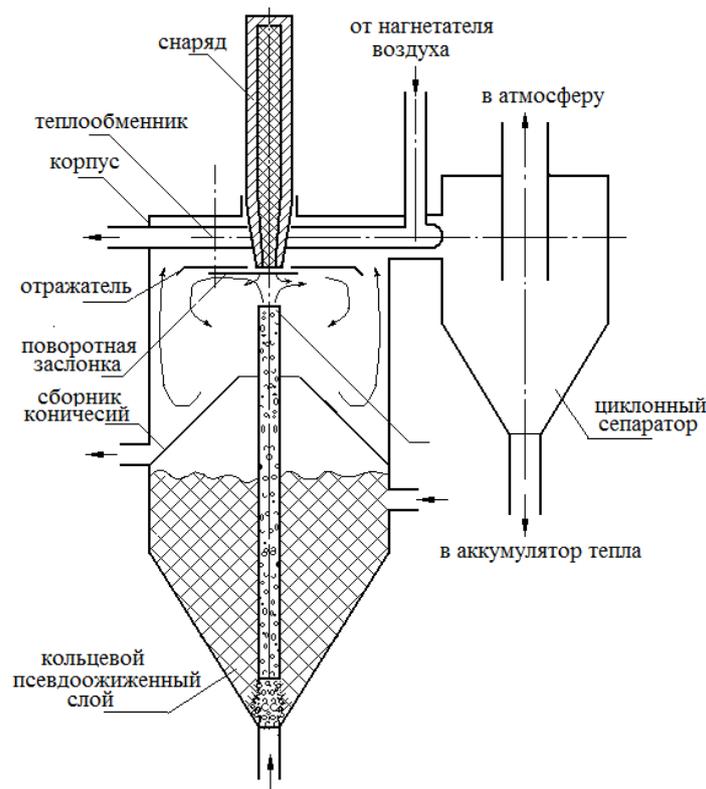


Рис. 7. Вариант схемы модуля выжигания на основе аппарата с кипящим (псевдооживленным) фонтанирующим слоем

Fig. 7. A variant of the scheme of the combustion module based on the apparatus with a boiling (fluidized) bed

Основание корпуса содержит входной участок трубы подачи нагретого несущего газа (воздуха) в трубу пневмотранспорта и в псевдооживленный слой. В качестве материала псевдооживленного слоя может быть использован текучий

зернистый материала из группы D по классификации Гелдарта (например, песок с размером частиц 1,5 – 2 мм). Верхний конец трубы пневмотранспорта устанавливается соосно с гнездом на верхней крышке корпуса модуля для снаряда, помещаемого открытой горловиной вниз. Снаряд в рабочем положении утоплен внутрь корпуса на расстояние, определяющее радиальный зазор для отвода газообразных продуктов сгорания в циклонный сепаратор. Свободный передний конец снаряда с горловиной вниз помещен в отверстие периферийного отражателя. Внутри цилиндрической части корпуса установлен конический сборник, соединенный с каналом стока текущего зернистого материала в аккумулятор тепла. В аккумулятор тепла также поступает отделенный от газа в циклонном сепараторе текучий зернистый материал. Расходуемую загрузку материала псевдооживленного слоя пополняют из бункера хранения. Корпус модуля и трубы снабжены теплоизоляцией, снижающей тепловые потери. Для обеспечения взрывобезопасности верхняя крышка корпуса модуля снабжена средствами отделения ее от корпуса в случае резкого повышения внутреннего давления.

Наименее разработанным представляется процесс ввода такого псевдооживленного потока в горловину снаряда и механизм выжигания ВВ при наличии обратного потока зернистого материала вместе с продуктами сгорания. Основываясь на результатах известных работ в этой области [30–33], авторами предположено, что механизм выжигания может быть представлен следующим образом.

Внутри вертикально установленного корпуса (рисунок 8) через открытую вниз горловину подают горячую среду из взвешенных в газе твердых частиц, температура которой выше температуры воспламенения взрывчатого снаряжения. Горловина снаряда и следующая за ней полость снаряда являются, по сути, инерционной ловушкой для твердой фазы в пылегазовом потоке или колпачковым отражателем фонтана в аппарате с фонтанирующим псевдооживленным слоем и вертикальной пневмотранспортной трубой.

Зернистый материал вызывает эрозию поверхности горения. Натекающая на поверхность горения центральная струя отражается преимущественно в радиальном направлении вдоль поверхности горения к стенкам полости и образует кольцевой нисходящий слой из твердых частиц с продуктами сгорания, который истекает кольцевым слоем из горловины. В процессе течения в кольцевом слое происходит теплообмен между более нагретыми продуктами сгорания и зернистым материалом, что приводит к снижению общей температуры, уменьшая вероятность образования оксидов азота. В горловине снаряда возникают два противоположно направленных потока, один из которых, центральный с текучим зернистым материалом, пропускают внутрь полости металлической оболочки, а другой действует в направлении выхода из полости металлической оболочки. Истекающие из полости снаряда газы тормозят газовую часть центрального потока и пропускают внутрь более инерционные твердые частицы

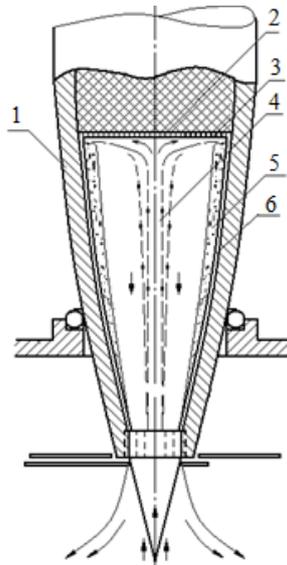


Рис. 8. Схема взаимодействия двухфазной струи с зарядом ВВ в корпусе боеприпаса: 1 – корпус снаряда; 2 – поверхность горения; 3 – взрывчатое снаряжение; 4 – центральный газовый поток с проникающими вверх к поверхности горения частицами твердой фазы; 5 – смешанный кольцевой поток с разреженной твердой фазой; 6 – пристеночный слой частиц твердой фазы.

Fig. 8. The scheme of interaction of a two-phase jet with an explosive charge in the ammunition housing: 1 – shell body; 2 – combustion surface; 3 – explosive equipment; 4 – central gas flow with solid phase particles penetrating up to the combustion surface; 5 – mixed annular flow with rarefied solid phase; 6 – wall layer of solid phase particles.

Газовая фаза тормозится в плоскости горловины и твердая фаза по инерции продолжает движение внутрь полости. В момент выхода из трубы пневмотранспорта твердые частицы обладают скоростью U_p :

$$U_p = U/\varepsilon - U_t,$$

где U – приведенная скорость газовой фазы в трубке пневмотранспорта;

ε – порозность потока в трубке;

U_t – скорость витания частиц заданной формы, массы и размера.

Величина ε для течений в режиме пневмотранспорта на выходе из трубы близка к 1. Свободное движение частиц с количеством движения $m_p U_p$ вертикально вверх тормозится силой веса частицы и аэродинамическим сопротивлением:

$$m_p U_p - (C_y \rho_g U_p^2 S/2 + m_p g)t = 0,$$

где ρ_g – плотность газа на пути частицы;

C_y – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы;

S – максимальная площадь поперечного сечения частицы;

m_p – масса частицы;

t – время.

Воздействие нагретых твердых частиц на поверхность горения и конденсированную фазу ВВ будет вызывать ускорение горения и стабилизировать температуру газа в полости снаряда. Давлением образующихся продуктов горения твердые частицы отталкиваются от

поверхности и образуют пристеночный кольцевой слой, опускающийся по стенке полости до выхода через горловину в виде кольцевой пелены. На выходе из горловины частицы твердой фазы вместе с продуктами горения подхватываются круговым воздушным потоком, продукты неполного сгорания дожигаются кислородом воздуха, в результате чего частицы твердой фазы, прошедшие через полость снаряда, вместе с частицами твердой фазы экрана образуют общий нагретый нисходящий поток. В этом потоке происходит выравнивание температур твердой и газовой фаз и затем сепарация фаз.

Скорости горения ВВ при атмосферном давлении находятся на уровне 1 мм/с. Температура поверхности горения T_s гексогена экспериментально определена на уровне 320–312 °С, а плотность тока массы с поверхности составляет $m=0,08-0,07$ г/см²·с. При малых давлениях из-за широкой зоны горения имеет место недогорание, вследствие которого реальная температура продуктов горения существенно ниже расчетной.

Непрерывный подвод тепла к поверхности горения с текучим зернистым материалом позволяет поддерживать высокую скорость горения в течение всего периода выжигания.

При оптимизированном режиме работы выровненная конечная температура смеси составляет 800–900 °С. Нагретый до 800–900 °С текучий зернистый материал, прошедший через полость снаряда, совместно с твердой фазой, оставшейся вне полости снаряда части струи из трубы пневмотранспорта, в виде периферийного кольцевого слоя поступает в конический сборник, откуда его направляют по каналу стока в аккумулятор тепла. При завышенной конечной температуре твердой фазы повышают массовую плотность тока твердой фазы в трубе пневмотранспорта путем увеличения высоты промежутка между нижним концом пневмотранспортной трубы и основанием корпуса.

Первичное горение ВВ внутри металлической оболочки снаряда происходит при недостатке кислорода для полного сгорания. Вследствие этого температура продуктов неполного сгорания низкая и оксиды азота не образуются, за исключением тех, что возникают при разложении ВВ в незначительном количестве. Дожигание продуктов неполного сгорания с избытком воздуха происходит в присутствии большого количества балластирующего текучего зернистого материала, который снижает температуру сгорания до 800–900 °С. В этих условиях образование оксидов азота минимально. Кроме того, способ позволяет вводить в текучий зернистый материал твердотельные катализаторы разложения оксидов азота, например, на основе оксидов никеля и железа. Эффективность таких катализаторов в псевдоожигенных слоях подтверждена экспериментально.

Модуль выжигания обеспечивает компактирование и последующее выделение оксида алюминия без выброса его в окружающую среду. Инертный зернистый материал может быть регенерирован и возвращен в технологический цикл. Разделение инертного зернистого материала и оксида алюминия не представляет большого труда вследствие значительных различий плотности и

размера частиц и может быть осуществлено с использованием стандартного промышленного оборудования.

Предлагаемый авторами процесс выжигания позволяет управлять удалением ВВ из снарядов путем изменения температуры и расхода твердой фазы. Дожигание продуктов неполного горения ВВ повышает экологическую чистоту процесса. Оно проводится вне полости снаряда, что исключает возможные забросы давления в полости снаряда при вскрытии возможных дефектов заряда.

Смешение продуктов с 5–8 кратным расходом инертного зернистого материала для нагрева его до 700–800 °С позволит также извлечь энергетические ресурсы ВВ для полезного использования путем накопления зернистого материала в аккумуляторе тепла и равномерного распределения во времени для парогенерации и нагрева рабочего тела тепловых сетей. Дальнейшее извлечение энергетических ресурсов может быть осуществлено по известным технологиям, например, по [34–36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный обзор спектра способов выжигания взрывчатого наполнения из артиллерийских снарядов не претендует на полноту охвата проблемы в целом и содержит лишь некоторую часть технических решений, направленных на решение проблемы их утилизации и апробированных авторами статьи. Тем не менее из результатов проведенных исследований можно сделать вывод о возможности осуществления ресурсосберегающей, экологически и взрывобезопасной утилизации снарядов, снаряженных неплавкими ВВ типа нитраминов, в частности, при использовании технологий кипящего (псевдоожигенного) слоя.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.Л. (2015). *Утилизация энергонасыщенных материалов*: Учебник. -М.: ВА РВСН им. Петра Великого.
2. Куренков А.В., Суханов В.М., Шевченко П.Г. и др. (2006). Под редакцией Н.И. Свертилова. *Руководство по эксплуатации ракетно-артиллерийского вооружения*. М.: ГРАУ МО РФ.
3. Давыдов Д.Ф., Рябов А.В., Федосеев В.В., Мацевич Б.В., Щукин Ю.Г. (2018). Переработка (утилизация) боеприпасов и порохов и адаптация продуктов и утилизации для промышленных целей. *Горная Промышленность*. 139(3) 76–80.
<http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2018-3-139-76-78>.
4. Потапов В.П. *Отечественные инновационные технологии утилизации боеприпасов*. URL <http://federalbook.ru/files/OPK/Soderjanie/OPK-8/III/Potapov.pdf>.

5. Взрывать или не взрывать? Об утилизации боеприпасов в России.
<https://vpk.name/sources/?news&id=155> (дата обращения 15.02.2021).
6. Stefan Đurić, Bogdan Nedić, Zoran Bajić, Jovica Bogdanov, Bogdan Živković. (2020). Overview, Analysis and Research of the Possibilities of Application of New Technologies in The Process of Demilitarization of the Explosive Ordnance. *Scientific Technical Review*. 70(1), 7–16. <http://dx.doi.org/10.5937/str2001007D>.
7. Пат. 2195630 РФ, 2002.
8. Пат. 2244248 РФ, 2005.
9. Пат. 2310156 РФ, 2007.
10. Пат. 2004106841 WO, 2004.
11. Горбачев В.А., Гордюхин А.А., Мелешко В.Ю. (2014). *Теория и практика использования явления кавитации в процессах утилизации зарядов взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив*. Монография. М.: РАРАН.
12. Тулохонов А.К., Мелешко В.Ю., Горбачев В.А., Гордюхин А.А. (2015). *Проблемы безопасности и ресурсосбережения промышленной утилизации ракет и боеприпасов*. Монография. М.: Издательство ООО «Сам полиграфист».
13. Пат. 2713817 РФ, 2018.
14. Полезная модель 98799 РФ, 2010.
15. Пат. 3916805 US, 1975.
16. Baxter L., Davis K., Sinquefield S., Huey S., Lipkin J., Shah D., Ross J., Sclipa G. Reapplication of Energetic Materials as Fuels // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. Т.4, 1997, p. 167–176.
<https://dx.doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v4.i1-6.200>.
17. Зенин А.А., Финяков С.В. (2009) Исследование механизма горения гексогена и октогена различными экспериментальными методиками. *Физика горения и взрыва*, 45(5), 60–81.
18. Beckstead M.W. et al. (2007). Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients. *Progress in Energy and Combustion Science*. 33, 497–551.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.003>
19. Mitani T. and Williams F.A. A Model for the Deflagration of Nitramines. (1986). 21-st Symposium (International) on Combustion, Department of Mechanical, Aerospace Engineering Princeton University, Princeton, NJ 08544, p.p. 1965–1974.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80433-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80433-8).
20. Мелешко В.Ю., Маликов Р.С., Павловец Г.Я., Кочелаевская В.С. (2017). Обеспечение безопасности выжигания взрывчатого наполнения из артиллерийских снарядов. В сб. материалов XX Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». Санкт Петербург: НПО СМ – РАРАН. С.121–125.
21. Павловец Г.Я, Мелешко В.Ю., И.Д.Эпинатьев, А.В.Рощин. (2017). Безопасная ликвидация взрывчатых веществ нитраминового ряда. *Химическая безопасность*. 1(2), 166–175. <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10991>
22. Трусов Б.Г. (2010). *Программа термодинамического расчета состава фаз произвольных гетерогенных систем, а также их термодинамических и транспортных свойств*. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана.
23. Гигиенический норматив 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
24. Гигиенический норматив 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
25. Гигиенический норматив 2.1.7.2041-06 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве».
26. Гигиенический норматив 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений».

27. Гусаченко Л.К. (2010). Режимы работы тепловых ножей. *Физика горения и взрыва*. 46(1), 3–13.
28. Пат. 2104471 РФ, 1998.
29. Пат. 2224215 РФ, 2004.
30. Пат. 2485437 РФ, 2013.
31. Енякин Я.Р. (1968). Глубина проникновения частиц твердой или жидкой фазы в противоположно направленных газодисперсных струях. *Инженерно-физический журнал*. 14(6), 995–1000.
32. Мейтцер В.Л. и др. (1968). Движение частиц твердой фазы в противоточных газодисперсных струях. *Инженерно-физический журнал*. 15(6), 1034–1040.
33. Буркина Р.С., Микова Е.А. (2009). Высокотемпературное зажигание реакционноспособного вещества горячей инертной частицей с конечным запасом тепла. *Физика горения и взрыва*, 2009, 45(2), 40 – 47.
34. Пат. 10329623 DE, 2005.
35. Warerkar, S., Schmitz, S., Goetsche, J., Hoffschmidt, & B., Tamme R. (2009). Air-Sand Heat Exchanger for High-Temperature Storage. ASME 2009, 3-rd International Conference on Energy Sustainability, 2.
36. Bartsch Philipp, Zunft Stefan. (2017). Heat Transfer in Moving Bed Heat Exchangers for High Temperature Thermal Energy Storage. AIP Conference Proceedings 1850(1):080004. <https://www.researchgate.net/publication/317983983>. <https://doi.org/10.1063/1.4984425>.

References:

1. Meleshko, V.Yu. & Krasnobaev, Yu.L. (2015). *Utilization of energy-rich materials: Textbook*. М.: VA Strategic Missile Forces im. Peter the Great. (in Russ.)
2. Kurenkov, A.V., Sukhanov, V.M., Shevchenko, P.G. et al. (2006). *Manual for the operation of missile and artillery weapons*. Edited by N.I. Svertilova. М.: GRAU MO RF. (in Russ.)
3. Davydov, D.F., Ryabov, A.V., Fedoseev, V.V., Matseevich, B.V., & Shchukin, Yu.G. (2018). Recycling (disposal) of ammunition and gunpowder and adaptation of products and disposal for industrial purposes. *Mining*. 139(3). 76– 80. <http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2018-3-139-76-78> (in Russ.).
4. Potapov, V.P. (2012) Domestic innovative technologies for the disposal of ammunition. URL <http://federalbook.ru/files/OPK/Soderjanie/OPK-8/III/Potapov.pdf> (in Russ.).
5. To detonate or not to detonate? On the disposal of ammunition in Russia. <https://vpk.name/sources/?news&id=155> (accessed 15.02.2021) (in Russ.).
6. Stefan Đurić, Bogdan Nedić, Zoran Bajić, Jovica Bogdanov, & Bogdan Živković. (2020). Overview, Analysis and Research of the Possibilities of Application of New Technologies in The Process of Demilitarization of the Explosive Ordnance. *Scientific Technical Review*. 70(1), 7–16. <http://dx.doi.org/10.5937/str2001007D>.
7. Pat. 2195630 Russian Federation, 2002.
8. Pat. 2244248 Russian Federation, 2005.
9. Pat. 2310156 Russian Federation, 2007.
10. Pat. 2004106841 WO, 2004.
11. Gorbachev, V.A., Gordyukhin, A.A., & Meleshko, V.Yu. (2014). Theory and practice of using the phenomenon of cavitation in the processes of disposal of charges of explosives and solid rocket fuels. Monograph. М.: RARAN (in Russ.).
12. Tulokhonov, A.K., Meleshko, V.Yu., Gorbachev, V.A., Gordyukhin, A.A. (2015). Problems of safety and resource-saving of industrial disposal of missiles and ammunition. Monograph. М.: Publishing house LLC “Sam polygraphist” (in Russ.).
13. Pat. 2713817 WO, 2018.
14. Utility model 98799 Russian Federation, 2010. (in Russ.).
15. Pat. 3916805 US, 1975.

16. Baxter, L., Davis, K., Sinquefield, S., Huey, S., Lipkin, J., Shah, D., Ross, J., & Sclipa, G. (1997). Reapplication of Energetic Materials as Fuels. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 4, 167–176.
<https://dx.doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v4.i1-6.200>.
17. Zenin, A.A. & Finyakov, S.V. (2009) Investigation of the mechanism of combustion of RDX and HMX by various experimental methods. *Physics of combustion and explosion*, 45(5), 60–81. (in Russ.).
18. Beckstead, M.W. et al. (2007). Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients. *Progress in Energy and Combustion Science*. 33, 497–551.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.003>
19. Mitani, T. & Williams, F.A. (1986). A Model for the Deflagration of Nitramines. 21-st Symposium (International) on Combustion, Department of Mechanical, Aerospace Engineering Princeton University, Princeton, NJ 08544, pp. 1965–1974. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80433-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80433-8).
20. Meleshko, V.Yu., Malikov, R.S., Pavlovets, G.Ya., & Kochelaevskaya, V.S. (2017). Ensuring the safety of burning out explosive content from artillery shells. On Sat. materials of the XX All-Russian scientific-practical conference “Actual problems of protection and security”. St. Petersburg: NPO SM - RARAN. P.121–125. (in Russ.).
21. Pavlovets, G.Ya., Meleshko, V.Yu., Epinatiev., I.D., Roshchin, A.V. (2017). Safe disposal of nitramine explosives. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical safety Science*. 1(2), 166–175.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10991> (in Russ.).
22. Trusov B.G. (2010). *A program for thermodynamic calculation of the composition of phases of arbitrary heterogeneous systems, as well as their thermodynamic and transport properties*. M.: MSTU im. N.E. Bauman. (in Russ.).
23. Hygienic Standard 2.2.5.1313-03 «Maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in the air of the working area». (in Russ.).
24. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03 «Maximum permissible concentration (MPC) of chemical substances in water of water bodies of domestic drinking and cultural and domestic water use». (in Russ.).
25. Hygienic Standard 2.1.7.2041-06 «Maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in soil». (in Russ.).
26. Hygienic Standard 2.1.6.3492-17 «Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the air of urban and rural settlements». (in Russ.).
27. Gusachenko, L.K. (2010). Operating modes of thermal knives. *Combustion and explosion physics*. 46(1), 3–13. (in Russ.).
28. Pat. 2104471 Russian Federation, 1998.
29. Pat. 2224215 Russian Federation, 2004.
30. Pat. 2485437 Russian Federation, 2013.
31. Enyakin, Ya. R. (1968). Penetration depth of solid or liquid particles in oppositely directed gas-dispersed jets. *Engineering Physics Journal*. 14(6), 995–1000. (in Russ.).
32. Meitzer, V.L. et al. (1968). The movement of solid phase particles in countercurrent gas-dispersed jets. *Engineering Physics Journal*. 15(6), 1034–1040.
33. Burkina R.S., & Mikova E.A. (2009). High-temperature ignition of a reactive substance by a hot inert particle with a finite supply of heat. *Combustion and Explosion Physics*. 45(2), 40–47.
34. Pat. 10329623 DE, 2005.
35. Warerkar, S., Schmitz, S., Goetsche, J., Hoffschmidt, B., & Tamme, R. (2009). Air-Sand Heat Exchanger for High-Temperature Storage. ASME 2009, 3-rd International Conference on Energy Sustainability, Vol.2.
36. Bartsch, Philipp, Zunft, & Stefan. (2017). Heat Transfer in Moving Bed Heat Exchangers for High Temperature Thermal Energy Storage. AIP Conference Proceedings 1850(1):080004.
<https://www.researchgate.net/publication/317983983>. <https://doi.org/10.1063/1.4984425>



Оценка возможности применения терморасширенного графита для очистки загрязненных природных вод

*Ю. В. Берестнева¹, А. А. Войташ²✉, Е. В. Ракша², Р. Н. Балкушкин¹,
А. С. Межевова¹, М. В. Савоськин²*

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», Волгоград, Россия

²Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, e-mail: anna.voytash@gmail.com

Поступила в редакцию: 04.04.2021 г.; после доработки: 19.04.2021 г.; принята в печать: 21.04.2021 г.

Аннотация – В работе проведены исследования сорбционной способности терморасширенного графита (ТРГ), полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислоты, по отношению к катионам тяжелых металлов, а также оценка возможности применения ТРГ для очистки загрязненных природных вод. На основе экспериментальных значений сорбционной емкости были получены изотермы адсорбции, для описания которых использовали модель Ленгмюра. Были определены предельные значения сорбционной емкости для катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , которые составляют 0,064, 0,029 и 0,089 г/г сорбента соответственно. Показано, что природа аниона не оказывает влияния на сорбцию тяжелых металлов из водных растворов их солей. С целью обоснования возможности применения ТРГ в качестве основы для сорбента при очистке загрязненных природных вод были проведены испытания исследуемого ТРГ на реальном объекте. Исследования проводили с использованием образца воды с высоким содержанием экотоксикантов из поверхностного источника, расположенного в г. Волгоград. После обработки воды исследуемым терморасширенным графитом концентрации экотоксикантов, в частности тяжелых металлов снижались до допустимых пределов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности применения полученного ТРГ в качестве сорбента для очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ и техногенных примесей.

Ключевые слова: терморасширенный графит, сорбция, изотермы адсорбции, модель Ленгмюра, очистка воды, показатели качества воды, катионы тяжелых металлов, фотоколориметрия.

Assessment of the possibility of thermally expanded graphite application for polluted natural waters purification

*Yuliya V. Berestneva¹, Anna A. Voitash²✉, Elena V. Raksha²,
Roman N. Balkushkin¹, Alina S. Mezhevova¹, Mikhail V. Savoskin²*

¹Federal State Budget Scientific Institution «Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences», Volgograd, Russia
²Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk
e-mail: anna.voytash@gmail.com

Received: April 4, 2021, Revised: April 19, 2021, Accepted: April 21, 2021

Abstract – In the study sorption capacity of heavy metals by the thermally expanded graphite (TEG) based on graphite nitrate, cointercalated with ethyl formate and acetic acid, as well as possibility of TEG application for polluted natural water purification, was investigated. Adsorption isotherms based on the experimental values of the sorption capacity were described using the Langmuir model. The maximum values of the sorption capacity for the cations Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} were determined, which are 0.064, 0.029 and 0.089 g/g of sorbent, respectively. It was shown that the nature of anion has no effect on the sorption of heavy metals from aqueous solutions of their salts. Tests of the studied TEG at a real object were carried out to substantiate the possibility of TEG application as a sorbent basis in the purification of polluted natural waters. The studies were performed using a sample of water with a high content of ecotoxicants from a surface source located in the city of Volgograd. After water treatment with the investigated TEG, the concentrations of ecotoxicants, in particular heavy metals, decreased to acceptable limits. Based on the results obtained, it can be concluded that the obtained TEG can be used as a sorbent for purification of natural and waste waters from pollutants and technogenic impurities.

Keywords: thermally expanded graphite, sorption, adsorption isotherms, Langmuir model, water purification, water quality indicators, heavy metal cations, photocolourimetry.

ВВЕДЕНИЕ

Индустриализация и огромный рост населения значительно увеличивают темпы и масштабы загрязнения окружающей среды [1–3]. Важнейшей задачей современного мира является улучшение качества воды, почвы и воздуха. Выявление и удаление загрязнителей, а также предотвращение их попадания в окружающую среду является ключевыми этапами в процессе защиты окружающей среды. В настоящее время мир сталкивается с нехваткой чистой воды, особенно остро эта проблема стоит в развивающихся странах [2–4]. Основными загрязнителями воды являются органические вещества, нефтепродукты, бактерии, вирусы, красители и ионы тяжелых металлов. Присутствие тяжелых металлов в воде представляет большую угрозу для человеческой жизни и окружающей среды в целом [1, 5]. Ионы тяжелых металлов могут вызывать множество заболеваний, таких как онкологические болезни, поражение почек, гепатит, анемия, энцефалопатия [1, 6–8].

Среди методов удаления тяжелых металлов из сточных и природных вод наиболее распространенными являются ионный обмен, обратный осмос, осадочная фильтрация, адсорбция, коагуляция, экстракция [9]. По сравнению с другими методами, адсорбция [2, 10–13] имеет такие преимущества, как низкие эксплуатационные расходы, высокая эффективность и простота эксплуатации для детоксикации вод, а также отсутствие необходимости в дополнительных реагентах, возможность регенерации сорбента и извлечения адсорбатов.

Для очистки воды путем сорбции применяются различные материалы, среди которых растительные адсорбенты, органические материалы [6], а также

наноструктурированные материалы [1]. Последние имеют большой потенциал для использования в качестве сорбентов различных видов загрязняющих веществ [14–16] благодаря таким свойствам, как наличие большой площади поверхности, возможность химической модификации и регенерации, простота переработки. Среди них отдельное место занимают углеродные наноматериалы, которые, в дополнение к вышеуказанным свойствам, обладают высокой биосовместимостью с живыми организмами и окружающей средой, легко компонуется с другими наноматериалами [1, 17–20].

Терморасширенный графит является одним из наноструктурированных углеродных материалов с набором уникальных свойств. Его высокая пористость, низкая насыпная плотность и развитая удельная поверхность определяют отличные сорбционные свойства ТРГ [21]. Терморасширенный графит может использоваться в качестве сорбента для различных масел и нефтепродуктов [22–24], органических соединений и тяжелых металлов [19].

Синтез, изучение свойств ТРГ и возможности его применения для очистки природных и сточных вод играют важную роль для перехода к «зеленым технологиям».

Целью данной работы являлось определение ключевых параметров процесса адсорбции тяжелых металлов терморасширенным графитом на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, а также оценка возможности применения терморасширенного графита для очистки загрязненных природных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали терморасширенный графит (ТРГ), полученный в режиме термоудара из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. В качестве исходного материала для синтеза последнего использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56%. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в 3 этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01%. Методика получения ТРГ описана в [25–28].

Исследование адсорбции солей тяжелых металлов терморасширенным графитом из их водных растворов

Для исследования адсорбции веществ из их водных растворов готовили ряд модельных растворов с заданными концентрациями. Затем в конические колбы помещали навески ТРГ массой 0,05 г и добавляли 100 см³ модельного раствора. Содержимое колб перемешивали в течение 10 мин для равномерного распределения сорбента на поверхности растворов и выдерживали в течение 24 ч. Затем ТРГ фильтровали через складчатый фильтр и определяли концентрацию исследуемых веществ в фильтрате методом фотоколориметрии (Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺). Для проведения экспериментов в качестве адсорбатов использовали следующие соли металлов: CuSO₄ · 5H₂O, Cu(CH₃COO)₂,

$MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Диапазон концентраций катионов в растворах варьировали в пределах 0,01-0,14 г/дм³. Концентрации катионов тяжелых металлов определяли при длинах волн 470 нм для Cu^{2+} и Mn^{2+} , и 525 нм для Zn^{2+} . Изучение статической сорбционной емкости производилось при постоянной температуре 20°C.

Сорбционную емкость ТРГ (A , г/г сорбента) определяли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, г/дм³;

C – равновесная концентрация раствора, г/дм³;

m – масса навески ТРГ, г;

V – объем раствора, дм³.

Метод фотоколориметрии

Фотоколориметрические исследования проводились с помощью универсального фотоколориметра «Экотест-2020» и тест-комплексов производства ЗАО «Крисмас+» (Россия) по методикам, описанным в [29]. Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 1 см. Равновесные концентрации исследуемых веществ определяли по калибровочным графикам, используя закон Бугера-Ламберта-Бера (2):

$$D = \epsilon lc, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность;

ϵ – молярный коэффициент экстинкции, дм³/(моль·см);

l – толщина слоя, см;

c – концентрация исследуемого вещества, моль/дм³.

Показатели качества воды из источника также определяли фотоколориметрическим методом с помощью универсального фотоколориметра «Экотест-2020» и полевой комплектной лаборатории «НКВ» производства ЗАО «Крисмас+» (Россия) [29]. Координаты источника: 48°38'29.3"с.ш. 44°26'43.0"в.д. Источник впадает в р. Волга в 180 м южнее причала «Обувная фабрика».

Определение рН и общего солесодержания воды

Определение рН образцов проводили с помощью рН-метра рН-410. Общее солесодержание измеряли с помощью кондуктометра-солемера HANNA DIST-2 HI 98302.

Анализ экспериментальных изотерм адсорбции

Оценку сорбционной способности сорбента проводили с помощью изотерм адсорбции, которые определяют зависимость сорбционной емкости от концентрации адсорбтива в равновесных условиях при постоянной температуре:

$$A = f(C). \quad (3)$$

В настоящее время единое уравнение для описания адсорбции из растворов отсутствует. Для обработки экспериментальных данных и выбора модели, наиболее адекватно описывающей адсорбционный процесс, использовали классификации изотерм адсорбции из растворов Ч. Гильса [30, 31], а также ИЮПАК [32].

Для обработки экспериментальных данных использовали модель Ленгмюра, которая описана уравнением (4). Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра описывает процесс, при котором на поверхности адсорбента может адсорбироваться только один слой молекул, и с ростом концентрации растворенного вещества происходит насыщение поверхности молекулами адсорбата. Количество сорбционных центров эквивалентно количеству сорбируемого вещества и способно присоединять адсорбат, независимо от того, заняты соседние участки или нет.

Для описания изотерм адсорбции использовано уравнение Ленгмюра:

$$A = A_m \frac{KC}{1 + KC}, \quad (4)$$

где A – сорбционная емкость, моль/г;

A_m – предельная сорбционная емкость слоя молекул адсорбата, моль/г;

K – константа сорбционного равновесия;

C – равновесная концентрация, моль/дм³.

Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{KA_m C} \quad (5)$$

Линейная изотерма позволяет графически определить постоянные параметры адсорбционной изотермы Ленгмюра (A_m и K). Экстраполяция прямолинейной изотермы до оси ординат дает отрезок, равный $1/A_m$, а тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$ равен $1/(A_m \cdot K)$. Чем больше константа сорбционного равновесия K , тем сильнее взаимодействие системы адсорбент-адсорбат.

Характеристикой сорбционного процесса служит также свободная энергия Гиббса – величина, равная изменению внутренней энергии системы в ходе химической реакции, ее используют при описании адсорбционного равновесия. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) определили по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

$R = 8,314$ Дж/(моль · К);

T – температура реакции, К;

K – константа адсорбционного равновесия.

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции, т.е. о смещении термодинамического равновесия в сторону сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощающая способность углеродных материалов является главным критерием, который следует учитывать при производстве сорбента, поскольку сорбционная емкость производимого сорбента напрямую зависит от изначальной сорбционной способности сырья. Выполненные нами ранее исследования [24–26, 33] свидетельствуют о том, что терморасширенный графит, полученный на основе соединений соинтеркалирования нитрата графита, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к нефтепродуктам, органическим веществам. По типу изотерм адсорбции, а также результатам сканирующей электронной микроскопии [25] можно заключить, что ТРГ имеет неоднородную пористую структуру. Учитывая, что в загрязненных водных источниках, как правило, содержится смесь соединений с разными размерами молекул, для их эффективного извлечения требуется применение сорбентов именно с развитой переходной пористостью, включающей как микропоры, так и мезо- или макропоры. Следовательно, исследуемый ТРГ можно использовать для удаления нефтепродуктов с водных поверхностей, а также для сорбции растворенных в воде экотоксикантов.

Эта статья является продолжением наших исследований сорбционных свойств терморасширенного графита, также в ней проведена апробация полученного сорбента на реальном объекте. Поэтому на первом этапе работы были проведены исследования сорбционной способности терморасширенного графита, полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, по отношению к катионам тяжелых металлов.

Сорбция катионов тяжелых металлов из их водных растворов терморасширенным графитом

Сорбционную емкость ТРГ по отношению к катионам Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и влияние природы аниона на сорбционную емкость ТРГ изучали также с помощью фотоколориметрического метода. В исследовании были использованы модельные растворы солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Диапазон концентраций катионов в растворах варьировали в пределах 0,01–0,14 г/дм³. Концентрации катионов тяжелых металлов определяли при длинах волн 470 нм для Cu^{2+} и Mn^{2+} , и 525 нм для Zn^{2+} . Для модельных растворов строили калибровочные графики зависимости оптической плотности от исходной концентрации раствора, по которым затем определяли содержание катионов в растворах после их сорбции ТРГ и рассчитывали сорбционную емкость. На основании значений сорбционной емкости получены изотермы адсорбции исследуемых катионов терморасширенным графитом (рис. 1).

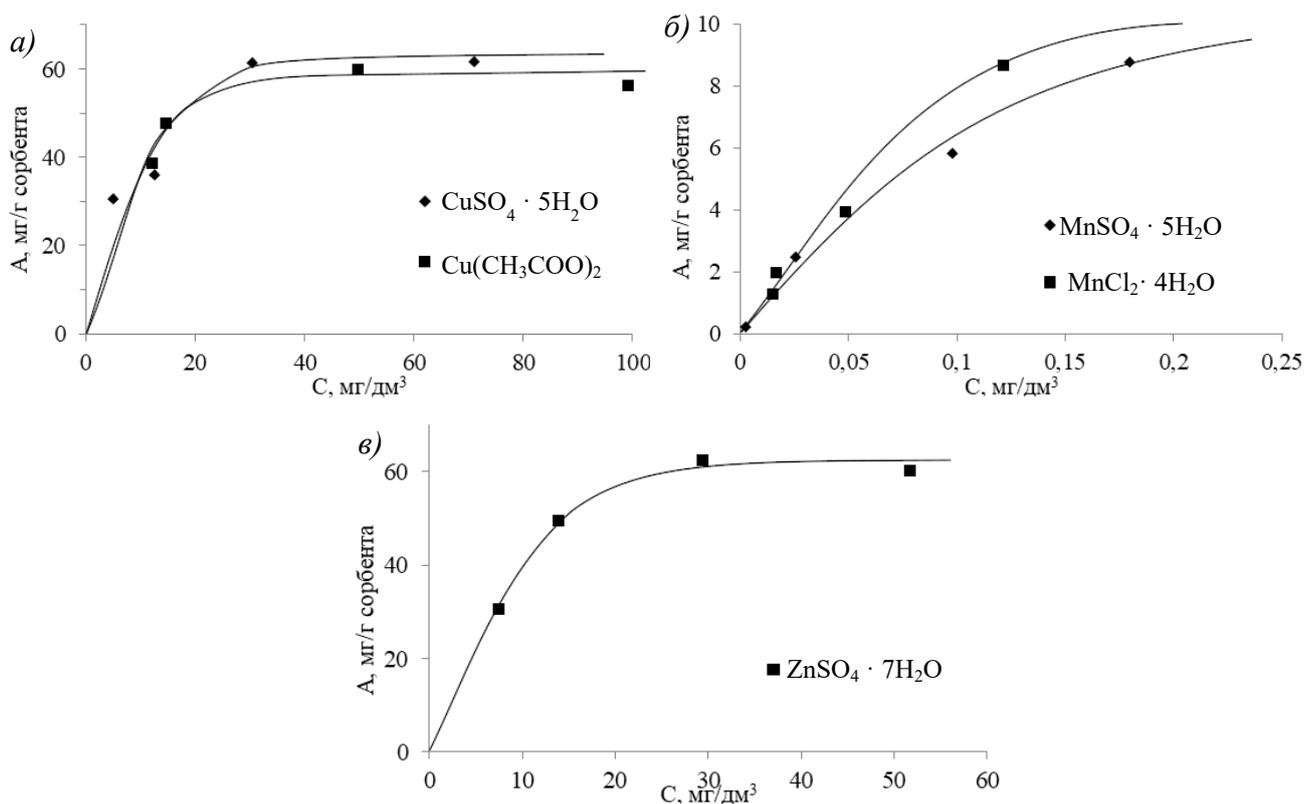


Рис. 1. Изотермы адсорбции катионов Cu^{2+} (а), Mn^{2+} (б) и Zn^{2+} (в) из их водных растворов терморасширенным графитом.

Fig. 1. Adsorption isotherms of Cu^{2+} (a), Mn^{2+} (b) и Zn^{2+} (c) from aqueous solutions by thermally expanded graphite.

Из рисунка 1 следует, что изотермы адсорбции имеют вид L2 по классификации Ч. Гильса [30, 31], по классификации ИЮПАК их можно отнести к изотермам I типа [32]. Для анализа изотерм адсорбции использовали линейную форму уравнения Ленгмюра (рис. 2).

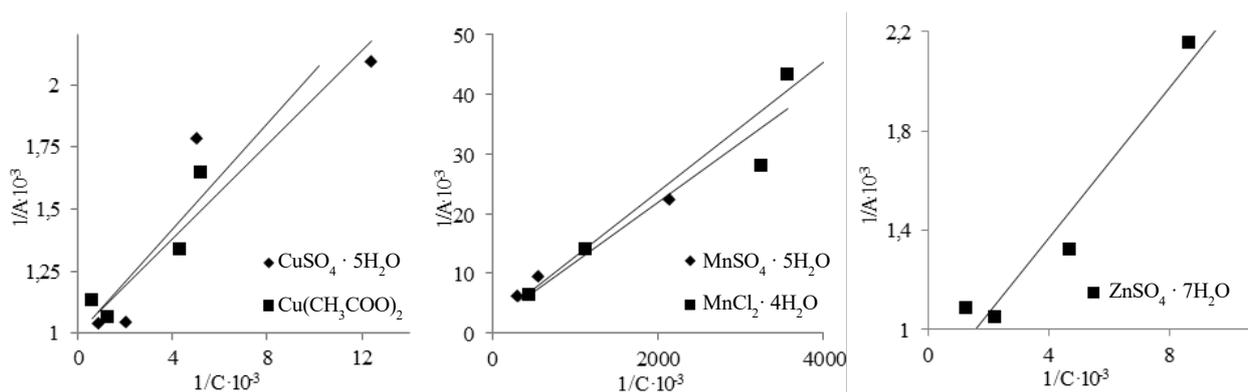


Рис. 2. Изотермы адсорбции катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра.

Fig. 2. Adsorption isotherms of Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} in the coordinates of the Langmuir equations linear form.

Константы уравнения адсорбции приведены в таблице 1. О приемлемости этих моделей можно судить по значению коэффициента корреляции R^2 .

Как показывает таблица 1, модель Ленгмюра обладает высокими значениями R^2 , следовательно, она может быть использована для описания процесса адсорбции [31] катионов тяжелых металлов из их водных растворов терморасширенным графитом. Предельные значения сорбционной емкости для катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , рассчитанные по модели Ленгмюра, составляют 0,064, 0,029 и 0,089 г/г сорбента соответственно.

По формуле 6 определили значение изменения свободной энергии Гиббса (табл. 1). Значения свободной энергии Гиббса отрицательны, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции.

Таблица 1. Параметры модели адсорбции Ленгмюра и значения свободной энергии Гиббса
Table 1. Parameters of the Langmuir adsorption model and Gibbs free energy values

Адсорбат	Параметры модели			
	A_m , ммоль/г	K	R^2	ΔG , кДж/моль
Cu^{2+} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	1	9385,81	0,85	-22,94
Cu^{2+} ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	1,01	10404,4	0,84	-22,92
Mn^{2+} ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0,53	174284	0,99	-29,9
Mn^{2+} ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	0,52	191200	0,9	-30,13
Zn^{2+}	1,31	5036,82	0,94	-21,12

Из полученных результатов следует, что сорбционная емкость ТРГ по отношению к катионам тяжелых металлов уменьшается в ряду $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, что согласуется с литературными данными [34]. Известно [35–38], что эффективность процесса адсорбции, величина сорбционной емкости зависят от размера ионов в растворе: чем больше ионный радиус металла, тем выше максимальное значение сорбционной емкости. Кроме того, металлы с более высокой молекулярной массой адсорбируются активнее, (например, Zn), чем более легкие (такие как Mn) [36].

На основании анализа полученных изотерм адсорбции, а также предельных значений сорбционной емкости можно сделать вывод, что природа аниона не оказывает влияния на сорбцию тяжелых металлов из водных растворов их солей (табл. 1).

Оценка возможности применения ТРГ для очистки загрязненных природных вод.

С целью обоснования возможности применения ТРГ в качестве основы для сорбента при очистке загрязненных природных вод были проведены испытания исследуемого ТРГ на реальном объекте.

Исследования проводили с использованием образца воды с высоким содержанием экотоксикантов из поверхностного источника, расположенного в г. Волгоград, на 350 м южнее станции «Обувная фабрика». Координаты источника: 48°38'29.3"с.ш. 44°26'43.0"в.д. Источник впадает в р. Волга в 180 м южнее причала «Обувная фабрика» (рис. 3).

Отбор, хранение и транспортирование проб воды из источника производили согласно методикам, приведенным в ГОСТ 31861 [39] и ГОСТ 17.1.5.05 [40]. Показатели качества воды определяли

фотоколориметрическим методом с помощью универсального фотоколориметра «Экотест-2020» и полевой комплектной лаборатории «НКВ» производства ЗАО «Крисмас+» (Россия) [29]. Общее солесодержание измеряли с помощью кондуктометра-солемера HANNA DIST-2 HI 98302. Определение рН образцов проводили с помощью рН-метра рН-410.

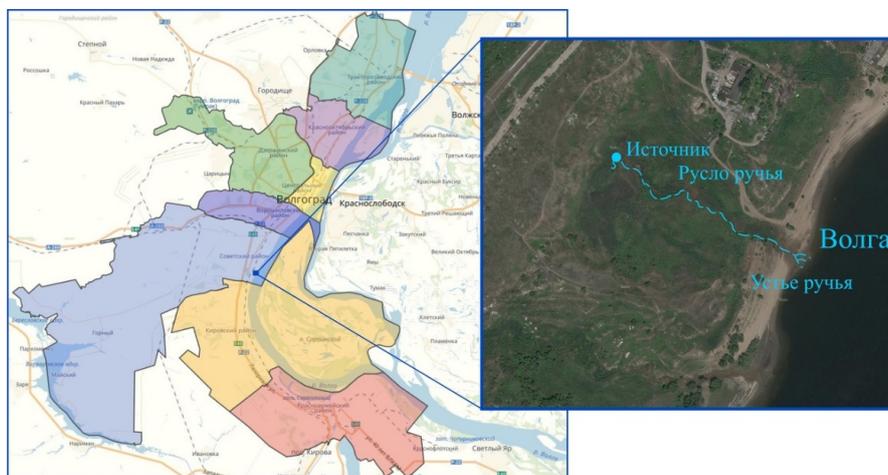


Рис. 3. Расположение загрязненного природного источника воды на карте.
Fig. 3. Location of a polluted water of natural source on the map.

Для оценки возможности применения исследуемого ТРГ для очистки загрязненных природных вод от экотоксикантов в колбу вносили 1 дм³ анализируемой воды, добавляли 0,5 г сорбента и выдерживали 24 ч при перемешивании. Затем определяли показатели качества воды. Полученные данные, а также значения предельно-допустимых концентраций (ПДК) определяемых веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования [41, 42] представлены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели качества анализируемой воды до и после обработки терморасширенным графитом

Table 2. Indicators of analyzed water quality before and after treatment by thermally expanded graphite

Показатель	Исходное содержание	Остаточное содержание	ПДК	Класс опасности
рН	4,5	6,7	6,0-9,0	–
Мутность, мг/дм ³	4	<0,2	1,5 (2)*	–
Цветность, град	126	18	20 (35)*	–
Общее солесодержание, г/дм ³	1,54	0,59	1 (1,5)*	–
Общая жесткость, °Ж	15	6,4	7,0 (10)*	–
Аммоний, мг/дм ³	6,214	0,0015	1,5	4
Алюминий, мг/дм ³	0,0079	0,0005	0,2 (0,5)*	3
Железо общее, мг/дм ³	4,119	0,067	0,3 (1)*	3
Марганец, мг/дм ³	11,861	0,095	0,1	3
Медь, мг/дм ³	3,141	0,054	1	3
Цинк, мг/дм ³	6,833	0,138	1	3

*Величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки.

Как показывает таблица 2, показатели качества воды, в частности, содержание тяжелых металлов, значительно превышают значения предельно-допустимых концентраций. После обработки воды исследуемым ТРГ концентрации экотоксикантов снижаются до допустимых пределов.

На основании приведенных результатов можно сделать вывод о возможности применения полученного ТРГ в качестве сорбента для очистки природных и сточных вод от загрязняющих веществ и техногенных примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе установлено, что терморасширенный графит, полученный из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, обладает хорошей сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам. Предельные значения сорбционной емкости для катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , рассчитанные по модели Ленгмюра, составляют 0,064, 0,029 и 0,089 г/г сорбента соответственно. Показано, что процесс адсорбции металлов терморасширенным графитом является самопроизвольным: полученные значения свободной энергии Гиббса отрицательны. Обоснована возможность применения ТРГ в качестве основы для сорбента при очистке природных и сточных вод. Исследования проводили с использованием образца воды с высоким содержанием экотоксикантов из поверхностного источника, расположенного в г. Волгоград. После обработки воды исследуемым терморасширенным графитом концентрации экотоксикантов, в частности тяжелых металлов снижались до допустимых пределов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Baby R., Saifullah B., & Hussein M.Z. (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, 14(341), 1–17. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
2. Kim S.J., Ko S.H., Kang K.H., & Han J. (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 297–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34>
3. Wang Y., Guo L., Qi P., Liu X., & Wei G. (2019). Synthesis of Three-Dimensional Graphene-Based Hybrid Materials for Water Purification: A Review. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 9(8), 1123. <https://doi.org/10.3390/nano9081123>
4. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J., & Mayes A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
5. Yousif S.A., Sulaymon A.H., & Al-Faize M.M. (2013). Experimental and theoretical investigations of lead mercury chromium and arsenic biosorption onto dry activated sludge from wastewater. *International Review of Chemical Engineering*, 5. 30–40.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.034>

6. Baby S.R., Saifullah B., Rehman F., & Iqbal S.R. (2018). Greener Method for the Removal of Toxic Metal Ions from the Wastewater by Application of Agricultural Waste as an Adsorbent. *Water*, 10(10), 1316. <https://doi.org/10.3390/w10101316>
7. Bali M. & Tlili H. (2019). Removal of heavy metals from wastewater using infiltration-percolation process and adsorption on activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16, 249–258. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1663-5>
8. Yang X., Zhou T., Ren B. Hursthouse A., & Zhang Y. (2018). Removal of Mn (II) by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Double-Network Hydrogel Beads from Aqueous Solutions. *Sci Rep*, 8, 10717. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29133-y>
9. Fu F, Wang Q (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manag* 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
10. Czikkely M., Neubauer E., Fekete I., Ymeri P., & Fogarassy C. (2018). Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. *Water*, 10(10), 1377. <https://doi.org/10.3390/w10101377>
11. Hameed B.H. & Rahman A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
12. Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., & Gupta V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
13. Ali I. & Gupta V.K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
14. Wu Y., Pang H., Liu Y., Wang X., Yu S., Fu D., Chen J., & Wang X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 246, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
15. Mauter M.S., Elimelech M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental science & technology*, 42(16), 5843–5859. <https://doi.org/10.1021/es8006904>
16. Bradder P., Ling S.K., Wang S., & Liu S. (2011) Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1), 138–141. <https://doi.org/10.1021/jc101049g>
17. Хандорин Г.П., Дубов Г.И., Мазин В.И., Макотченко В.Г. (2010). Синтез и применение наноструктурированного графита. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 316(3), 5–11.
18. Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Глазунова В.А., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2019). Получение малослойных графеновых частиц расслоением терморасширенного графита в трет-бутиловом спирте. *Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля*, 25(7), 169–174.
19. Voitash A.A., Vishnevsky V.Yu., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Muratov A.V., Eresko A.B., Glazunova V.A., Burhovetskiy V.V., Volkova G.K., & Savoskin M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications. In: Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25–28).
20. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. (2006). Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенных графитов. *Рос. хим. ж.*, L(1), 75–78.
21. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И (2010) Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
22. Савоськин М.В., Ярошенко А.П., Мочалин В.Н., Панченко Б.В. (2003). Сорбция индустриального масла вспученным графитом. *Журнал прикладной химии*, 76(6), 936–938.
23. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Осипов М.И., Чичирко О.П. (2004). Формирование консолидированного слоя системы углеродный сорбент-нефть при сборе нефти с места

- аварийного разлива. *Журнал прикладной химии*, 77(2), 327–332.
<https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000030377.17181.47>
24. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В. (2020). Очистка воды от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита для орошения сельскохозяйственных угодий. *Научно-агрономический журнал*, 110(3), 4–8.
<https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8>
25. Verestneva Yu. V., Raksha E. V., Voitash A. A., Arzumanyan G. M., & Savoskin M. V. (2020). Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics: Conference Series*, 1658, 012004: 1–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004>
26. Давыдова А.А., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Муратов А.В., Ересько А.Б., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Савоськин М.В. (2019). Сорбционные свойства терморасширенного графита нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. *Химическая безопасность*, 3(5), 39–48.
<https://doi.org/10.25514//CHS.2019.Special.2>
27. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневикий В.Ю., Майданик А.А., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н. Савоськин М.В. (2017). Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита. *Химическая физика и мезоскопия*, 19(3), 448–453.
28. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневикий В.Ю., Майданик А.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2018). Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита. *Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля*, 11(5), 191–197.
29. Муравьев А.Г. (2018). *Руководство по анализу воды. Питьевая и природная вода, почвенные вытяжки*. СПб.: «Крисмас+».
30. Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765.
[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
31. Нецкина О.В. (2015). *Адсорбция из растворов на твердой поверхности: методическое пособие*. Новосибирск: РИЦ НГУ.
32. Грег С., Синг К. (1984). *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. 2-е изд. М.: Мир.
33. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Давыдова А.А., Савоськин М.В. (2020). Исследование сорбции ароматических соединений из водных растворов терморасширенным графитом. *Химическая безопасность*, 4(1), 144–156.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17010>
34. Do Q., Choi S., Kim H., & Kang S. (2019). Adsorption of Lead and Nickel on to Expanded Graphite Decorated with Manganese Oxide Nanoparticles. *Appl. Sci.*, 9, 5375: 1–15.
<https://doi.org/10.3390/app9245375>
35. Mobasherpour I., Salahi E., & Pazouki M. (2012). Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian J. Chem.*, 5, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
36. Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Nghiem L.D., Hai F.I., Vigneswaran S., & Nguyen T.V. (2014). Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresour. Technol*, 160, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.107>
37. Osinska M. (2017). Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *J. Sol Gel Sci. Technol*, 81, 678–692.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4256-0>
38. Gao Z., Badosz T.J., Zhao Z., Han M., & Qiu J. (2009). Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater*, 167, 357–365.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050>
39. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2019. 32 с.

40. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 12 с.
41. Гигиенический норматив 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003.
42. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2002.

References:

1. Baby, R., Saifullah, B., & Hussein, M.Z. (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, 14(341) <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
2. Kim, S.J., Ko, S.H., Kang, K.H., & Han, J. (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 297–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34>
3. Wang, Y., Guo, L., Qi, P., Liu, X., & Wei, G. (2019). Synthesis of Three-Dimensional Graphene-Based Hybrid Materials for Water Purification: A Review. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 9(8), 1123. <https://doi.org/10.3390/nano9081123>
4. Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., & Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>
5. Yousif, S.A., Sulaymon, A.H., & Al-Faize, M.M. (2013). Experimental and theoretical investigations of lead mercury chromium and arsenic biosorption onto dry activated sludge from wastewater. *International Review of Chemical Engineering*. 5. 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.034>
6. Baby, S.R., Saifullah, B., Rehman, F., & Iqbal, S.R. (2018). Greener Method for the Removal of Toxic Metal Ions from the Wastewater by Application of Agricultural Waste as an Adsorbent. *Water*, 10(10), 1316. <https://doi.org/10.3390/w10101316>
7. Bali, M., & Tlili, H. (2019). Removal of heavy metals from wastewater using infiltration-percolation process and adsorption on activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 249–258. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1663-5>
8. Yang, X., Zhou, T., Ren, B., Hursthouse A., & Zhang Y. (2018). Removal of Mn (II) by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Double-Network Hydrogel Beads from Aqueous Solutions. *Sci Rep*, 8, 10717. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29133-y>
9. Fu, F, & Wang, Q (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manag* 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
10. Czikkely, M., Neubauer, E., Fekete, I., Ymeri, P., & Fogarassy, C. (2018). Review of Heavy Metal Adsorption Processes by Several Organic Matters from Wastewaters. *Water*, 10(10), 1377. <https://doi.org/10.3390/w10101377>
11. Hameed, B.H., & Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
12. Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I. V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., & Gupta, V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 702–712. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>

13. Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
14. Wu, Y., Pang, H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D., Chen, J., & Wang, X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 246, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
15. Mauter, M.S., & Elimelech, M. (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental science & technology*, 42(16), 5843–5859. <https://doi.org/10.1021/es8006904>
16. Bradder, P., Ling, S.K., Wang, S., & Liu, S. (2011) Dye Adsorption on Layered Graphite Oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1), 138–141 <https://doi.org/10.1021/je101049g>
17. Handorin, G.P., Dubov, G.I., Mazin, V.I., & Makotchenko, V.G. (2010). Synthesis and application of nanostructured graphite. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov = News of Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering*, 316(3), 5–11 (in Russ.).
18. Davydova, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2019). Production of the few-layer graphene particles from thermally expanded graphite in tert-butanol. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University*, 25(7), 169–174 (in Russ.).
19. Voitash, A.A., Vishnevsky, V.Yu., Berestneva, Yu.V. Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications. In: Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25–28).
20. Chesnokov, N.V., Kuznetsov, B.N., Mikova, N.M., & Drozdov, V.A. (2006). Sorption properties of composites based on thermally expanded graphites. *Russian Journal of General Chemistry*, L(1), 75–78 (in Russ.).
21. Sorokina, N.E., Avdeev, V.V., Tihomirov, A.S., Lutfullin, M.A., & Saidaminov, M.I. (2010) *Composite Nanomaterials Based on Intercalated Graphite*. M.: Lomonosov Moscow State University (in Russ.).
22. Savos'kin, M.V., Yaroshenko, A.P., Mochalin, V.N., & Panchenko B.V. (2003). Sorption of industrial oil by expanded graphite. *Russ. J. Appl. Chem.*, 76(6), 936–938. <https://doi.org/10.1023/A:1026315707819>
23. Samoilov, N.A., Khlestkin, R.N., Osipov, M.I. & Chichirko, O.P. (2004). Formation of Consolidated Bed by Carbon Sorbent and Oil in Removal of Spilled Oil. *Russ. J. Appl. Chem.*, 77(2), 327–332. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000030377.17181.47>
24. Voitash, A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., & Savoskin, M.V. (2020). Water purification for agricultural grounds irrigation from petroleum products with a sorbent based on thermally expanded graphite. *Scientific Agronomy Journal*, 110(3), 4–8. (in Russ). <https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8>
25. Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Voitash, A.A., Arzumanyan, G.M., & Savoskin, M.V. (2020) Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics: Conference Series*, 1658, 012004: 1–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004>
26. Davydova, A.A., Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). Sorption properties of thermally expanded graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(5), 39–48 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.Special.2>
27. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevsky, V.Yu., Maydanik, A.A., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2017). Carbon nanoparticles based

- on new triple graphite cointercalation compounds. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya = Chemical Physics and Mesoscopics*, 19(3), 448–453 (in Russ.).
28. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevskij, V. Yu., Majdanik, A.A., Volkova, G.K., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2018). New triple graphite cointercalation compounds. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University*, 11(5), 191–197 (in Russ.).
 29. Muravyov, A.G. (2018) *Water analysis guide. Drinking and natural water, soil extracts*. St. Petersburg.: «Krismas+» (in Russ.).
 30. Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
 31. Netskina, O.V. (2015). *Adsorption from solutions on a solid surface: a training manual*. Novosibirsk: RIC NSU (in Russ.).
 32. Gregg, S.J., & Sing S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage*. London.: Academic Press.
 33. Voitash, A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Davydova, A.A., & Savoskin, M.V. (2020). Study of sorption of aromatic compounds from aqueous solutions by thermally expanded graphite. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 144–156. (in Russ.).
 34. Do Q., Choi S., Kim H., & Kang S. (2019). Adsorption of Lead and Nickel on to Expanded Graphite Decorated with Manganese Oxide Nanoparticles. *Appl. Sci.*, 9, 5375: 1–15. <https://doi.org/10.3390/app9245375>
 35. Mobasherpour I., Salahi E., & Pazouki M. (2012). Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian J. Chem.*, 5, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
 36. Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Nghiem L.D., Hai F.I., Vigneswaran S., & Nguyen T.V. (2014). Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresour. Technol.*, 160, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.107>
 37. Osinska M. (2017). Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, 81, 678–692. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4256-0>
 38. Gao Z., Badosz T.J., Zhao Z., Han M., & Qiu J. (2009). Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.*, 167, 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050>
 39. GOST [State Standard] 31861-2012. Water. General requirements for sampling. M.: Standartinform, 2019. 32 p. (in Russ).
 40. GOST (State Standard) 17.1.5.05-85. Nature protection. Hydrosphere. General requirements for surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation sampling. M.: IPK Izdatelstvo stanartov, 2003. 12 p. (in Russ).
 41. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water objects of drinking and cultural-domestic water use. 2003. (in Russ).
 42. SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Hygienic requirements for provision of safety of hot water supply systems. (in Russ).



Разработка технологии обезвреживания сточных вод аэропортов

Д.О. Сидоренко¹✉, Ж.В. Сурикова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва, Россия, e-mail: ormr66@yandex.ru

Поступила в редакцию: 05.04.2021 г.; после доработки: 22.04.2021 г.; принята в печать: 26.04.2021 г.

Аннотация – Поверхностный сток аэропортов является серьезной экологической проблемой. Дренажная система любого аэропорта имеет выход к водным объектам, в результате происходит их загрязнение. Проведен анализ статистических данных по определению показателей качества сточных вод аэропортов, на основании которых были идентифицированы основные загрязняющие компоненты. Кроме того, была установлена сезонная зависимость степени загрязнения стоков от периода эксплуатации аэропортов и техники, показавшая, что содержание некоторых загрязняющих компонентов напрямую зависит от времени года. Представлены возможные источники загрязнения сточных вод аэропортов, которые могут иметь постоянный, периодический и аварийный характер. Проведен анализ сточных вод аэропортов, отобранных на выходе из коллекторов водовыпусков очистных сооружений, из резервуаров хранения отработанных противообледенительных жидкостей; отбор природной воды был осуществлён выше и ниже точки поступления сбрасываемых стоков в водный объект. На основании результатов испытаний и идентификации основных загрязняющих компонентов были сделаны выводы об основных источниках, причинах попадания загрязнителей в воду, о состоянии существующих очистных сооружений и систем сбора сточных вод аэропортов «Шереметьево» и «Домодедово». Предложена всесезонная схема очистки сточных вод от соединений железа, нефтепродуктов и гликолей на основе процесса ректификации.

Ключевые слова: загрязнение водных объектов, сточные воды аэродромов, сезонное загрязнение, источники загрязнения, анализ сточных вод, очистные сооружения аэродромов, системы сбора сточных вод аэродромов, железо, нефтепродукты, этиленгликоль.

Technologies for elimination of chemical hazards

Development of airport wastewater treatment technology

Dmitry O. Sidorenko¹✉ and Zhaneta V. Surikova¹

¹National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russia, e-mail: ormr66@yandex.ru

Received: April 5, 2021; Revised: April 22, 2021; Accepted: April 26, 2021

Abstract – Surface runoff of airfields is a serious environmental problem. The drainage system of a large airport has access to water sources, as a result, water bodies are polluted. The analysis of statistical data on determination of indicators of quality of sewage of airfields based on which the main polluting components were identified is carried out. Besides, seasonal dependence of pollution of drains from the period of operation of planes and airfields is established. This separation is due to the fact that the content of some polluting components depends on the time of year. Possible sources of pollution of wastewater of airfields, which may have a permanent, periodic and emergency nature, are presented. The analysis of airport wastewater collected at the outlet of wastewater treatment facilities, from the storage tanks of waste de-icing fluids, the selection of natural water was carried out above and below the point of discharge of wastewater into the water body. Based on the results of tests and identification of the main polluting components, conclusions were drawn about the main sources, causes of contaminants entering the water, the state of existing treatment facilities and wastewater collection systems at «Sheremetyevo» and «Domodedovo» airports. An all-season scheme of wastewater treatment from iron, petroleum products and ethylene glycol based on the rectification process is proposed.

Keywords: water pollution, wastewater aerodromes, seasonal pollution, pollution sources, analysis of sewage, aerodrome treatment facilities, aerodrome wastewater collection systems, iron, mineral oils, ethylene glycol.

ВВЕДЕНИЕ

Гражданская авиация вносит значительный вклад в антропогенное загрязнение окружающей среды. При авиатранспортных процессах, включая полеты и обслуживание самолетов, функционирование аэропортов и работу авиаремонтных предприятий, имеют место различные виды загрязнения окружающей среды.

Одним из приоритетных направлений в области гражданской авиации является развитие авиационной экологии и безопасности полетов.

Наиболее серьезной экологической проблемой является поверхностный сток аэродромов. Влияние эксплуатации самолетов в аэропортах на находящиеся рядом водоемы еще недостаточно изучено.

Загрязняющие вещества представлены соединениями тяжелых металлов, нефтепродуктами, реагентами, жидкими отходами, образующимися вследствие неправильного хранения и обращения, оседающими компонентами воздушных выбросов, стоками с твердых покрытий аэропортов.

Во всех аэропортах России отсутствуют производственные сточные воды, образующиеся в технологических процессах. Хозяйственно-бытовые стоки отводятся в городскую канализацию с последующей очисткой на городских очистных сооружениях. Но если ливневый сток аэропорта сливается в хозяйственно-фекальную сеть, то водоотвод нельзя осуществлять в городскую сеть канализации, ввиду присутствия загрязняющих веществ, не предусмотренных для очистки на городских сооружениях. Поверхностные стоки (дождевые и талые) в основном сбрасываются без очистки на рельеф местности [1].

Дренажная система крупного аэропорта имеет выход к водным источникам, поэтому весьма вероятно загрязнение водного объекта [2]. Таким образом, выявленное негативное воздействие аэродромов на городскую среду не вызывает сомнений.

Решением проблемы водообеспечения является система оборотного водоснабжения. Ввиду того, что требования к качеству очищенного стока на технические нужды ниже, чем при выпуске на рельеф, оборот воды позволяет сократить количество добываемой воды из скважин и заимствования хозяйственно-питьевой воды на технические нужды [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проблемой очистки поверхностных стоков со взлетно-посадочной полосы и технической зоны аэродромов занимаются давно. Операторы аэропортов по обеспечению экологической безопасности периодически направляют образцы сточных вод в аккредитованные лаборатории для оценки эффективности установленных очистных сооружений.

Начиная с 2014 года и по настоящее время, в лабораторию РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина поступают образцы сточных вод с территорий аэропортов Москвы. Пробы жидкостей направляются с целью проведения анализов по определению показателей качества воды, на основании которых проводится идентификация основных загрязняющих компонентов.

Представленная ниже таблица 1 отражает динамику состава сточных вод, отобранных на выходе из очистных сооружений аэропортов «Домодедово» и «Шереметьево». Статистические данные для дальнейшей разработки технологии были собраны с 2014 по 2017 год. Результаты испытаний указаны для осенне-зимнего и весенне-летнего периодов эксплуатации самолётов и аэродромов; такое разделение связано с тем, что содержание некоторых загрязняющих компонентов напрямую зависит от времени года.

Таблица 1. Динамика состава сточных вод аэродромов с 2014 по 2017 годы

Table 1. Dynamics of airfield wastewater composition from 2014 to 2017

Показатель	Среднее значение содержания компонентов							
	2014 год		2015 год		2016 год		2017 год	
	осень- зима	весна- лето	осень- зима	весна- лето	осень- зима	весна- лето	осень- зима	весна- лето
Железо, мг/л*	2,3	4,47	5,4	2,35	2,28	6,83	7,00	4,23
Ортофосфаты, мг/л	0,80	0,49	0,92	0,88	0,89	0,067	1,62	0,52
Хлориды, мг/л	30,75	15,5	20	57,38	-	25,4	11	12
Сухой остаток, мг/л	557,5	-	680	512	-	-	56200	-
Углеводороды, мг/л*	3,35	2,25	0,5	-	-	0,74	<1,0	1,9
Этиленгликоль, мг/л*	20423,8	0,163	1572,5	0,2	4440	0,25	56000	0,2
ХПК	18600	7350	-	-	-	-	20000	9600

По результатам статистических данных состава сточных вод на выходе из очистных сооружений аэропортов индикаторами контроля качества образцов жидкостей были выбраны этиленгликоль, нефтепродукты и железо. Данные компоненты являются основными загрязнителями сточных вод аэропортов. Превышение содержания железа отмечено во всех образцах, так как источники попадания данного компонента являются постоянными. Этиленгликоли в

поверхностном стоке появляются только в осенне-зимний период эксплуатации самолетов, то есть гликоли являются периодическими загрязнителями.

Попадание нефтепродуктов в сточные воды в результате нарушения правил обращения с горюче-смазочными материалами (ГСМ) обусловлено аварийными ситуациями на территории аэропорта, а частицы топлива, образующиеся при работе двигателей самолетов, относятся к постоянным источникам загрязнения.

Для оценки общего состояния качества образцов вод были выбраны такие показатели как содержание фосфатов, нитритов. Фосфор и азот являются важными биогенными элементами, однако при большом содержании в водоеме приводят к его цветению, а также к угнетению гидробионтов и гибели рыб. Как правило, данный вид стоков не отличается повышенным содержанием хлоридов, однако возможны случаи их аварийного сброса. В таблице 2 представлены возможные источники загрязнения сточных вод аэродромов.

Таблица 2. Источники образования постоянных, периодических и аварийных загрязнений сточных вод аэродромов

Table 2. Sources of permanent, periodic and accidental pollution of aerodrome wastewater

Постоянные	Низкая эффективность работы систем сбора сточных вод, а также устаревшее оборудование приводят к повышенному содержанию железа. Капли нефтепродуктов при взлете, полете и посадке воздушного судна.
Периодические	Противообледенительная обработка воздушных судов в осенне-зимний период приводит к увеличенному содержанию этиленгликоля в сточных водах.
Аварийные	Сливо-наливные операции с ГСМ, твердые частицы несгоревшего топлива, выброс топлива через систему экстренного сброса в воздухе приводит к нефтяному загрязнению поверхностного стока. Зачистка склада хранения солей для противообледенительной обработки с попаданием в сточные воды аэродромов.

Объектами дальнейшего исследования являются пробы воды, предоставленные подрядной организацией по экологическому обеспечению аэропортов «Шереметьево» и «Домодедово». Образцы жидкостей были направлены в Испытательную лабораторию экологического и энергетического контроля и аудита РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина для проведения химических испытаний на загрязняющие компоненты.

Отбор проб проводился экологом подрядной организации аэропорта согласно ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб [4].

Важно отметить, что пробы сточной воды были отобраны на выходе из коллекторов водовыпуска очистных сооружений аэропортов «Домодедово» и «Шереметьево», а также из резервуаров хранения отработанных противообледенительных жидкостей (ПОЖ), отбор природной воды был осуществлен выше и ниже точки поступления сбрасываемых стоков в водный объект.

Сведения об образцах, отобранных для аэропорта «Шереметьево»

Аэропорт расположен на северо-западе от Москвы на территории городского округа Химки Московской области. Очищенные поверхностные сточные воды сбрасываются в Воскресенский ручей, а далее в реку Клязьма, которая является источником водоснабжения Московского региона.

Из-за устаревших очистных сооружений происходит слив химических реагентов в реку Клязьму, что приводит к неприятному запаху, гибели рыбы. На сегодняшний день негативное влияние деятельности аэропорта на водные объекты до сих пор не устранено.

Пробы для анализа были предоставлены подрядной организацией, отвечающей за экологическую безопасность деятельности аэропорта по заказу АО «Международный аэропорт Шереметьево». Отбор проб осуществлялся из южного ливневыпуска и резервуаров хранения ПОЖ. В таблице 3 приведены данные о месте и времени отбора проб сточных вод за 2018-2019 годы, показатели более поздних периодов отброшены по причине наличия ряда факторов, в частности из-за пандемии, в ходе которой резко снизилось авиасообщение.

Таблица 3. Пробы сточных вод аэропорта Шереметьево**Table 3.** Samples of wastewater from Sheremetyevo Airport

Маркировка	Дата отбора пробы	Место отбора
Пробы из резервуаров и хранилищ с собранным отходом ПОЖ		
1	29.06.2018 г.	Резервуар хранения ПОЖ
2	23.11.2018 г.	Бункер машины с собранным отходом ПОЖ
3	15.01.2019 г.	Резервуар хранения ПОЖ
4	26.02.2019 г.	Резервуар хранения ПОЖ
Южный ливневыпуск очистных сооружений		
5	23.11.2018 г.	Воскресенский ручей
6	30.11.2018 г.	Воскресенский ручей
7	10.03.2019 г.	Воскресенский ручей

В ходе проведения исследования был выполнен химический анализ проб жидкостей. Ниже представлена сводная таблица результатов (табл. 4).

В анализируемых пробах сточных вод было обнаружено превышение норматива по содержанию железа, углеводов, взвешенных веществ. В некоторых пробах наблюдается многократное превышение содержания этиленгликоля и, как следствие, большие значения ХПК.

Сведения об образцах, отобранных для аэропорта «Домодедово»

Домодедово является аэропортом федерального значения, расположенным на границе городского округа Домодедово и Раменского района Московской области, в 45 километрах к юго-востоку от центра Москвы.

Таблица 4. Сводная таблица результатов аналитических исследований серии проб сточных вод для аэропорта «Шереметьево»

Table 4. Summary table of the results of analytical studies of a series of wastewater samples for Sheremetyevo airport

Показатели	№ пробы							Норма- тив	Мето- дика
	1	2	3	4	5	6	7		
Железо, мг/л	4,7	1,9	0,45	0,6	2,5	2,5	1,025	0,3	ГОСТ 4011
Фосфаты, мг/л	0,46	0,46	10,2	15,0	0,2	1,2	2,4	3,5	ГОСТ 18309
Хлориды, мг/л	124,25	19	9150,0	10500,0	40	43	1083,5	300	ГОСТ 4245
Сухой остаток, мг/л	2800	800	26280	16800	230	260	2600	1000	ГОСТ 18164
Нитриты, мг/л	0,13	0,11	0,14	-	0,09	0,07	-	3,3	ГОСТ 33045
Этиленгли- коль, мг/л	<0,25	1554,0	3960,0	9641,5	0,00009	0,0007	39,627	1	ГОСТ 19710- 83
pH	4,92	8,6	5,58	5,16	6,4	8,8	5,64	6,5-8,5	ГОСТ 33776
ХПК, мгО ₂ /л	5100	34000	28000	-	400	12000	-	30	ГОСТ 31859
Углеводо- роды, мг/л	2,6	2,1	9,6	-	0,9	0,8	-	0,5	ГОСТ 31953

ООО «Международный Аэропорт Домодедово» осуществляет сброс стоков через водовыпуски очистных сооружений в Безымянный ручей – приток реки Гнилуши, с последующим впадением в Гнилушу, а также в реку Мураниха.

Заказчиком были предоставлены образцы проб воды на выходе из выпусков очистных сооружений аэропорта «Домодедово», а также отобранные в русловом пруду реки Гнилуша, куда впадают стоки очистных сооружений и в точках выше и ниже пруда. В таблице 5 приведены исходные данные для различных серий проб за 2018-2019 годы.

Таблица 5. Пробы сточных вод аэропорта «Домодедово»

Table 5. Samples of wastewater from Domodedovo Airport

Маркировка	Дата отбора пробы	Место отбора
Водовыпуски очистных сооружений		
1	08.04.2018 г.	водовыпуск №1
2	08.04.2018 г.	водовыпуск №2
3	08.04.2018 г.	водовыпуск № 3
4	08.04.2018 г.	водовыпуск №4
Русловый пруд реки Гнилуша		
5	11.04.2018	р. Гнилуша, выше пруда
6	11.04.2018	р. Гнилуша, ниже пруда
7	11.04.2018	д. Кутузово, русловый пруд р. Гнилуша

Результаты испытаний полученных проб сточных вод приведены в таблице 6.

Таблица 6. Сводная таблица результатов аналитических исследований серии проб сточных вод для аэропорта «Домодедово»

Table 6. Summary table of the results of analytical studies of a series of wastewater samples for Domodedovo airport

Показатели	№ пробы							Норматив	Методика
	1	2	3	4	5	6	7		
Железо, мг/л	1,6	5,4	1,3	1,95	3,9	1,5	1,33	0,3	ГОСТ 4011
Фосфаты, мг/л	1,32	0,92	1,01	1,20	1,42	0,72	0,68	3,5	ГОСТ 18309
Хлориды, мг/л	22	20	18	49	22,5	71,8	73,3	350	ГОСТ 4245
Нитриты, мг/л	0,12	0,14	0,13	0,12	0,16	0,05	0,07	3,3	ГОСТ 33045
Сухой остаток, мг/л	1320	680	400	480	1320	480	440	1000	ГОСТ 18164
pH	6,55	6,35	6,45	6,49	6,87	9,20	9,19	6,5-7,5	ГОСТ 33776
Этиленгликоль, мг/л	0,25	0,25	0,25	0,25	<0,2	<0,2	<0,2	1	ГОСТ 19710-83

На основании проведенных анализов установлено, что основным загрязняющим компонентом стоков аэропорта «Домодедово» является железо. По содержанию этиленгликоля во всех образцах не наблюдается превышения норматива.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химических испытаний показали, что во всех образцах, отобранных на территориях аэродромов «Домодедово» и «Шереметьево», а также из водовыпусков и близлежащих водоемов, наблюдается повышенное содержание железа. Основными источниками загрязнения стоков аэродрома железом являются образование ржавчины на внутренней поверхности труб, смыв продуктов коррозии с территории аэродрома и крыш в ливневые сточные воды, а также недостаточный уровень водоподготовки в связи с использованием воды из артезианских скважин.

В образцах, отобранных в осенне-зимний период из резервуаров хранения ПОЖ обнаружено многократное превышение содержания этиленгликоля за счет использования противообледенительных реагентов на его основе [5]. Образцы отобраны в ноябре, январе, феврале и марте, когда на территории аэродромов проводится противогололедная обработка взлетно-посадочной полосы (ВПП) и противообледенительная обработка воздушных судов растворами на основе этиленгликоля. Даже при наличии специальных площадок для обработки самолетов, минимальный процент будет проводиться в технической зоне, следовательно, попадать в общую систему ливневой канализации.

Пробы из резервуаров хранения ПОЖ, а также из Воскресенского ручья, куда осуществляется сброс сточных вод аэропорта «Шереметьево», содержат

много хлоридов. Наиболее вероятной причиной превышения содержания хлорид-ионов в этих образцах является их присутствие в составе противобледенительных жидкостей, а также антигололедных реагентов различных сложных составов для обработки взлетно-посадочной полосы. В результате технологических процессов на территории аэродрома хлориды попадают в поверхностный сток, после чего сливаются в водоем.

Повышенное солесодержание в некоторых пробах объясняется высоким содержанием нерастворимых солей, а именно бикарбонатов, хлоридов, сульфатов кальция, магния, калия и натрия [6].

Углеводородное загрязнение является типичным для поверхностных стоков аэродромов. Значительную роль в загрязнении нефтепродуктами играют склады ГСМ. Эти загрязнения формируются из утечек при хранении, транспортировке и сливноналивных операциях с нефтепродуктами, промывочных вод при очистке и промывке резервуаров и трубопроводов. Также источниками нефтяного загрязнения поверхностного стока являются капли топлива при взлете, посадке и полете самолета.

Основными источниками загрязнения поверхностных сточных вод взвешенными веществами являются пыль и аэрозоли, частицы несгоревшего топлива, продукты разрушения дорожных покрытий и эрозии почв, отходы уличного смета.

Таким образом, на основании результатов испытаний и идентификации основных загрязняющих веществ были выделены следующие проблемы современных очистных сооружений аэропортов «Шереметьево» и «Домодедово»:

- в системе водоподготовки отсутствует блок очистки от железа;
- система сбора сточных вод нуждается в ремонте оборудования;
- на очистных сооружениях нет установки удаления железа из стоков, очистка от углеводов и этиленгликоля осуществляется с низкой эффективностью;
- системы сбора противобледенительных жидкостей требуют реконструкции.

На основании результатов испытаний и идентификации основных загрязняющих компонентов были сделаны выводы об основных источниках, причинах попадания загрязнителей в воду, о состоянии существующих очистных сооружений и систем сбора сточных вод аэропортов «Шереметьево» и «Домодедово».

В настоящее время на территории аэродромов применяется схема очистки сточных вод, состоящая из следующих этапов:

- в сборную емкость поступают 3 потока (сток с взлетно-посадочной полосы, с технологической площадки и ливневый сток);
- стоки поступают в отстойник;
- сточная вода проходит через фильтр;
- сброс в реку.

Наглядно процесс очистки сточных вод аэродромов можно представить в виде схемы, которая приведена на рисунке 1.

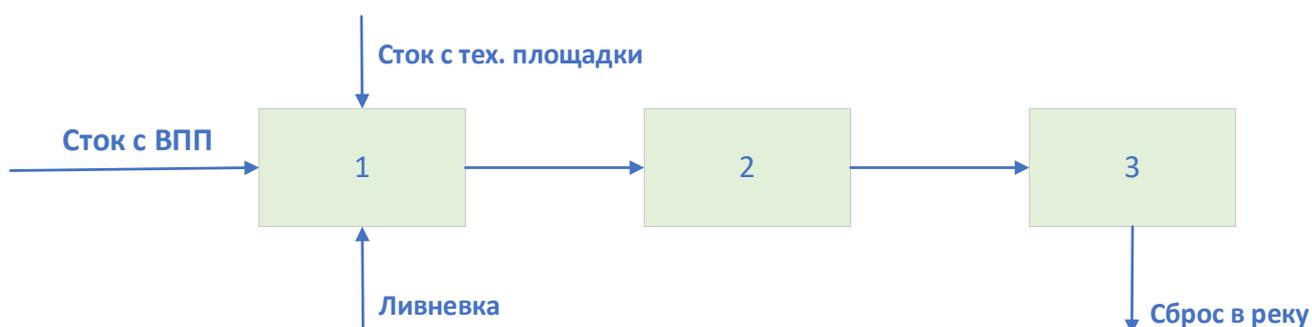


Рис. 1. Действующая схема очистки сточных вод аэродромов: 1 – сборная емкость; 2 – отстойник, 3 – блок фильтрации.

Fig. 1. The current scheme of wastewater treatment of airfields: 1 – collecting tank; 2 – sump, 3 – filtration unit.

По результатам анализа основных показателей качества воды был сделан вывод о том, что качество сточных вод с территории аэродромов не соответствует установленным нормативам. Следовательно, необходима модернизация действующей системы очистки.

В качестве наиболее эффективного метода удаления этиленгликоля из сточных вод аэродромов может быть рекомендован процесс ректификации, который показал высокую степень очистки и был введен в разрабатываемую технологию обезвреживания стоков.

Ниже представлена технологическая схема, включающая все стадии очистки сточных вод аэродромов, как для осенне-зимнего, так и для весенне-летнего периодов эксплуатации аэродромов (рис. 2).

В качестве наиболее доступного и экономически выгодного метода очистки от соединений металлов, в том числе железа, был выбран метод известкования, процесс основан на вводе гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в сточную воду. Известкование применяется для снижения pH (декарбонизации) исходной воды, при этом одновременно уменьшаются жесткость и сухой остаток, удаляются грубодисперсные примеси, соединения железа.

После процесса известкования пробы отстаиваются, полученный осадок отправляется на полигон.

В осенне-зимний период на территории аэродрома осуществляется противообледенительная обработка воздушных судов и ВПП, поэтому в стоках присутствует этиленгликоль. Для очистки стоков от содержания гликолей рекомендуется использовать процесс ректификации. Предлагаемая технология заключается в выделении этиленгликоля из стоков с целью дальнейшего использования [7].

В весенне-летний период в образованных стоках этиленгликоль отсутствует, поэтому технология очистки за счет работы клапана проходит в обход блока очистки от отработанных противообледенительных жидкостей.

Предложенная технология очистки стоков легко адаптируется под конкретные условия функционирования аэропорта и может использоваться в

Превышение нормы ПДК для этиленгликоля характерно для образцов, отобранных в осенне-зимний период.

Опираясь на статистические данные и результаты лабораторных испытаний, предложена всесезонная схема очистки сточных вод от железа, нефтепродуктов и этиленгликоля на основе процесса ректификации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Кшевин Д.А. (2018). Экологические проблемы в аэропортах России. *Материалы 3-й международной научно-практической студенческой конференции «Современные технологии воспроизводства экологической среды на урбанизированных территориях»*. Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет. С. 33–37.
2. Коробов В.Б., Тутыгин А.Г., Долгощелова М.И. (2011). Характер воздействия транспортного комплекса на окружающую среду Архангельской области. *Вестник поморского университета. Серия: Естественные науки*, 4, 19–26.
3. Тевяшев А.Д., Непочатова В.Д. (2009). Системный анализ проблемы повышения качества и эффективности функционирования систем водоснабжения и водоотведения *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 4(7(40)) 29–35.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2009.22045>
4. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2019. 32 с.
5. Сидоренко Д.О., Сурикова Ж.В. (2015). Хроматографические методы анализа. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.
6. Сурикова Ж.В., Сидоренко Д.О. (2018). Аналитическое сопровождение токсичных отходов аэропортов. *Сборник трудов Региональной научно-технической конференции «Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России»*. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. С. 141.
7. Бутырская Е.В., Белякова Н.В., Шапошник В.А., Рожкова М.В., Селеменев В.Ф. (2008). Выделение этиленгликоля из его водно-солевых растворов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 8(6), 956–963.
<http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080610.pdf> (дата обращения 04.03.2021).

References:

1. Klevin, D.A. (2018). Environmental problems in Russian airports. *Materials of the 3rd International scientific and practical student Conference “Modern technologies of ecological environment reproduction in urbanized territories”*. Khabarovsk: Pacific State University, pp. 33–37 (in Russ).
2. Korobov, V.B., Tutygin, A.G., & Dolgoshelova, M. I. (2011). Nature of the transport complex impact on the environment of the Arkhangelsk region. *Bulletin of the Pomor University. Series: Natural Sciences*, 4, 19–26 (in Russ).
3. Tevyashev, A.D., Nepochatova, V.D. (2009). System analysis of the problem of improving the quality and efficiency of functioning of water supply and sanitation systems. *Eastern-European*

Journal of Enterprise Technologies. 4(7(40), 29–35 (in Russ). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2009.22045>

4. GOST [State Standard] 31861-2012. Water. General requirements for sampling. Moscow: Standartinform, 2019. 32 p. (in Russ).
5. Sidorenko, D.O., & Surikova, Zh.V. (2015). Chromatographic methods of analysis. M.: Gubkin University (in Russ).
6. Surikova, Zh.V. & Sidorenko, D.O. (2018). Analytical support of toxic waste from airports. *Proceedings of the Regional Scientific and Technical Conference “Gubkin University in solving issues of the Oil and Gas industry of Russia”*. M.: Gubkin University. p. 141 (in Russ).
7. Butyrskaya, E.V., Belyakova, N.V., Shaposhnik, V.A., Rozhkova, M.V., & Selemenev, V.F. (2008). Isolation of ethylene glycol from its water-salt solutions. *Sorption and chromatographic processes*. 8(6). 956–963.
<http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080610.pdf> (accessed 04.03.2021).



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543.544.5.068.7

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19009

Применение метода ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения для идентификации и количественного определения примесей в субстанции препарата «Ломустин»

И. О. Решетникова¹✉, С. В. Метлицких^{1,2}, Н. Д. Стекленева¹, А. Н. Волов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский институт химии и механики им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: gu_irina1989@mail.ru

²Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 30.03.2021 г., после доработки: 16.04.2021 г., принята в печать: 20.04.2021 г.

Аннотация – Предложен метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения) для исследования растворов стандартов субстанции препарата «Ломустин», входящего в перечень «Жизненно необходимые и важнейшие лекарственные препараты», и специфических примесей, определение которых регламентируется Европейской фармакопеей. В результате исследований выявлена новая специфическая примесь, качественное и количественное содержание которой не регламентируется Европейской фармакопеей.

Ключевые слова: ломустин, 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевина, специфические примеси, 1,3-бис(2-хлорэтил)мочевина, 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексилмочевина, 1,3-дициклогексилмочевина, ВЭЖХ-МС/МС, тандемная масс-спектрометрия

Indication and identification of hazardous substances

UDC 543.544.5.068.7

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19009

Application of the HPLC-QTOF method for the identification and quantitative determination of impurities in the substance of the drug «Lomustine»

Irina O. Reshetnikova¹✉, Sergey V. Metlitsckih^{1,2}, Nadezhda D. Stekleneva¹, Alexander N. Volov¹

¹D.I. Mendeleev Central Research Institute of Chemistry and Mechanic, Moscow, Russia, e-mail: gu_irina1989@mail.ru

²I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

Received: March 30, 2021; Revised: April 16, 2021; Accepted: April 20, 2021

Abstract – A highly efficient liquid chromatography–quadrupole-time of flight mass spectrometry (HPLC-QTOF-MS) method was proposed for the study of solutions of the substance standards of the drug Lomustin, which is included in the List of Vital Drugs, as well as specific impurities regulated by the European Pharmacopoeia. As a result of the study, a new specific impurity was found.

Keywords: lomustine, 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea, specific impurities, 1,3-bis(2-chloroethyl)urea, 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexylurea, 1,3-dicyclohexylurea, HPLC-MS/MS tandem mass-spectrometry.

ВЕДЕНИЕ

Благодаря государственной программе РФ «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности» (Фарма-2020), продленной до 2024 года, существенно возрос интерес к возможности организации производства и контроля качества импортируемых лекарственных субстанций непосредственно на территории Российской Федерации. Особую важность, при этом, представляют лекарственные препараты, входящие в перечни «Жизненно необходимые и важнейшие лекарственные препараты» (ЖВНЛП) и «Обеспечение необходимыми лекарственными средствами» (ОНЛС) [1]. Одним из часто применяемых в химиотерапии злокачественных опухолей лекарственных препаратов является препарат «Ломустин», включающий, в качестве действующего вещества, 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевину [1–3], современный метод синтеза которой заключается в обработке этаноламина циклогексилизотиоцианатом с последующим хлорированием образующейся 1-циклогексил-3-(2-гидроксиэтил)мочевина хлористым тиоилом и дальнейшим нитрозированием получившейся 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексилмочевина с участием системы $\text{HCOOH} / \text{NaNO}_2$ [4] (рис. 1).

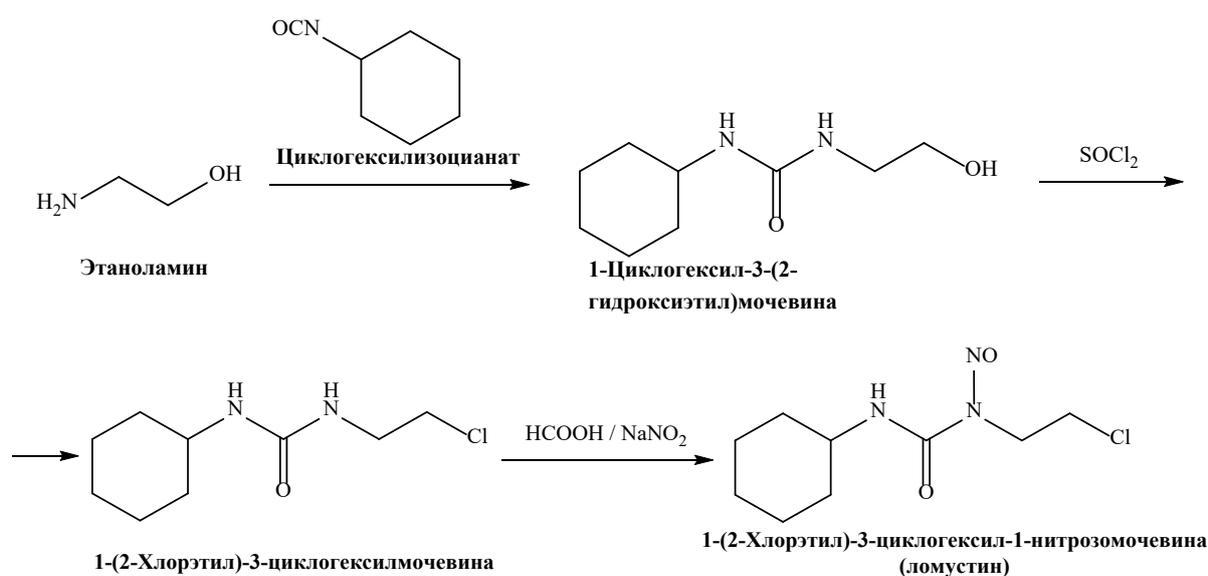


Рис. 1. Современный способ синтеза 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины.

Fig. 1. Modern method for the synthesis of 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea.

Согласно Европейской фармакопее 7-ого издания подлинность препарата «Ломустин» устанавливается на основе данных ИК-спектроскопии, а в качестве вспомогательных методов применяется спектрофотометрия в УФ-области спектра и качественная реакция на определение хлоридов. Допустимое содержание примесей нормируется методами ВЭЖХ и ТСХ. Основные вещества, определение которых, согласно Европейской фармакопее, является обязательным, относятся к специфическим примесям А (1,3-бис(2-хлорэтил)мочевина), В (1-(2-хлорэтил)-3-циклогексилмочевина) и С (1,3-дициклогексилмочевина) [5], структура которых представлена на рисунке 2.

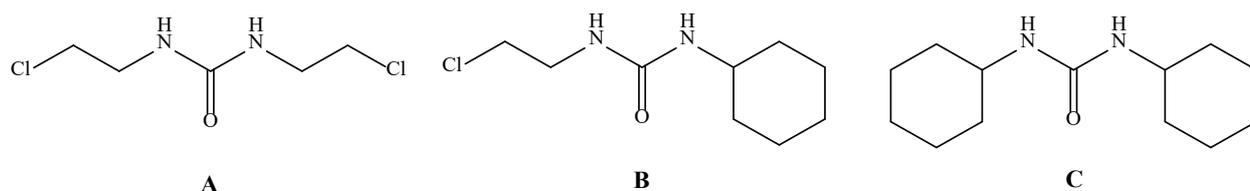


Рис. 2. Специфические примеси в составе препарата «Ломустин».

Fig. 2. Specific impurities in Lomustine.

Недостатком перечисленных методов является довольно низкая специфичность ИК-спектроскопии в присутствии дополнительных структурно схожих с действующим веществом контаминантных компонентов в пробе и недостаточная точность и чувствительность метода тонкослойной хроматографии для определения специфических примесей, содержащихся в субстанции в малых количествах [6]. В связи с этим, для контроля качества при производстве, хранении и транспортировке субстанции препарата «Ломустин» целесообразно использование метода ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения как современного и более совершенного метода анализа [7]. Целью данного исследования является разработка метода идентификации и количественного определения специфических примесей А, В и С, а также идентификация возможных продуктов деградации субстанции с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием (HPLC-QTOF).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование

Хроматографическое разделение осуществляли с использованием системы ВЭЖХ-МС/МС с диодно-матричным (Agilent Technologies, США) и тандемным масс-селективным детектором Q-TOF Maxis Impact (Bruker Daltonics, Германия) с источником ионизации электроспрей (ESI). Данные обрабатывались с использованием программного обеспечения Compass HyStar (Version 3.2 Build 49.9).

Для приготовления растворов применяли ультразвуковую ванну Branson (Emerson, США), аналитические весы Sartorius TE64 (Sartorius AG, Германия), дозаторы переменного объема 20–200 мкл и 100–1000 мкл (Sartorius AG,

Германия), мерные пипетки 1, 2 и 5 мл (HIRSCHMANN, Carl Roth GmbH, Германия).

Реактивы и растворы

В работе были использованы стандарт субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины (98%, «abcg» GmbH, Германия); ацетонитрил (for LC-MS, Panreac, Испания); муравьиная кислота (for LC-MS, Merck, США); вода Milli-Q, герметизирующая лабораторная пленка Parafilm (Pechiney, США), стандарты специфических примесей А (USP, CAS 2214-72-4, Merck, Германия), В (USP, CAS 13908-11-7, Merck, Германия), С (USP, CAS 2387-23-7, Merck, Германия).

Анализируемый раствор стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины с концентрацией 1 мг/мл готовили путем растворения навески $5 \pm 0,2$ мг в ацетонитриле, помещали на хранение в холодильник при температуре плюс 4°C на 7 суток в герметично закрытой стеклянной виае и сравнивали со свежеприготовленным раствором стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле. Для количественной оценки примесей в анализируемом и свежеприготовленном растворах стандарта субстанции готовили растворы стандартов специфических примесей А, В, и С в ацетонитриле с концентрациями: А – $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, В – $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, С – $5 \cdot 10^{-4}$, мг/мл. При анализе каждой серии образцов использовали только свежеприготовленные растворы стандартов специфических примесей.

Условия хроматографирования

Количественное определение проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1260, оснащенным градиентным насосом, термостатом колонок, дегазатором, автосамплером, диодно-матричным и тандемным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором. Обработку данных осуществляли при помощи программного обеспечения Compass NuStar (Version 3.2 Build 49.9), Bruker Daltonics, Германия.

Подвижная фаза: 0,1% муравьиная кислота/вода (линия А): 0,1% муравьиная кислота/ацетонитрил (линия В). Градиент состава подвижной фазы: 0–13 мин – от 80% до 99% В; 13–18 мин – 80% В. Колонка: Synergi Polar-RP, 4,6x150 мм, 4 мкм, 80 Å при температуре 35°C. Скорость потока подвижной фазы – 0,4 мл/мин, объем вводимой пробы – 2 мкл, время анализа – 18 мин.

Условия детектирования

В таблице 1 представлены параметры масс-спектрометрического детектирования.

Таблица 1. Параметры масс-спектрометрического детектирования
Table 1. Mass spectrometric detection parameters

Режим сканирования	Источник	Настройки детектора
Сохранять линейные спектры и спектры профиля Расчет линейных спектров: использовать максимальную интенсивность Абсолютный порог (на 1000 сумм.): 1 cts; Абсолютный порог: 5 cts; Ширина суммирования пиков: 5 pts Полярность ионов: положительная Режим сканирования: MS; Диапазон масс: от 50 до 1350 m/z; Усреднение: 3 Частота спектров: 3,00 Hz	Голова клапана: 6 Port Смещение торцевой пластины: 500 V; Напряжение на капилляре: 4000 V; Позиция источника: 1-2; Давление на небулайзере: 3.0 bar; Расход осушающего газа: 8,0 l/min; Температура осушающего газа.: 250°C;	Передача: Радиочастота воронки 1: 300 Vpp; Радиочастота воронки 2: 300 Vpp; Энергия низкоэнергетической диссоциации, индуцированной столкновениями: 0,0 eV; Радиочастота гексапольной ячейки соударений: 60,0 Vpp; Энергия квадрупольного иона: 5,0 eV; Нижняя граница масс: 50 m/z; Ячейка столкновений: Энергия столкновений: 10,0 eV Радиочастота столкновений: 500,0 Vpp; Время передачи: 60,0 μ s Сохранение предимпульсов: 5,0 μ s Калибровочная смесь: формиат натрия (в положительной ионизации)

Для идентификации и количественного определения 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины и специфических примесей А, В и С применяли ионизацию электрораспылением в режиме регистрации положительных ионов, детектирование проводили по базовому току наиболее интенсивных пиков (ВРС) на масс-хроматограмме. С целью возможности идентификации специфических примесей и возможных продуктов деградации, содержащихся в следовых количествах, анализировали растворы 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины с заведомо высокой концентрацией – 0,5 мг/мл. Время удерживания 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины составляло 6,3 мин, специфической примеси А – 4,7 мин, специфической примеси В – 5,1 мин, специфической примеси С – 5,6 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку примеси могут оказывать влияние на качество препарата и, как следствие, на эффективность лечения им, точное количественное определение их современными методами анализа является актуальной проблемой с позиции обеспечения безопасности здоровью пациентов. Согласно

Европейской фармакопее 7-ого издания, для неспецифических примесей, определяемых методом ВЭЖХ, допускается содержание не более 0,1% от площади основного пика, суммарно же их количество не должно превышать 1% от площади основного пика. Содержание специфических примесей А, В и С нормируется методом тонкослойной хроматографии, согласно которому, количество какой-либо из данных примесей не должно превышать 0,4% от интенсивности основного компонента. Применение метода ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения позволяет одновременно проводить анализ субстанции или готового препарата на содержание специфических и неспецифических примесей и снизить пределы детектирования данных соединений, что, в свою очередь, предполагает создание более совершенных методов контроля качества противоопухолевого препарата «Ломустин».

На рисунке 3 представлены хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле.

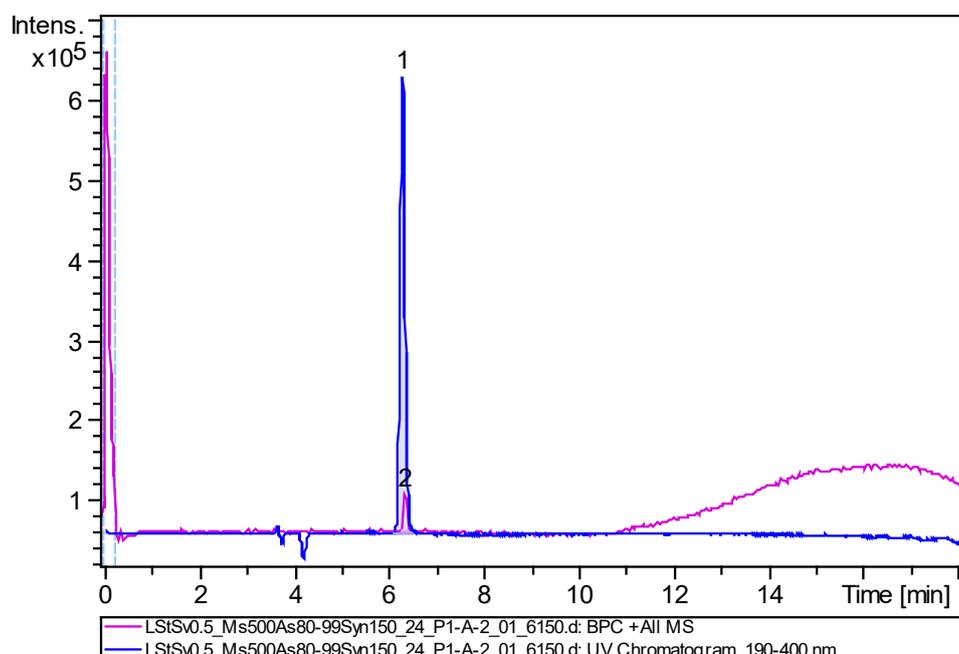


Рис. 3. Хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле, 0,5 мг/мл, V=2 мкл.
1 – 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевина, УФ, $\lambda = 190 - 400$ нм;
2 – 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевина, Q-TOF, BPC+All MS.

Fig. 3. Chromatograms of a freshly prepared solution of the 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea substance standard in acetonitrile, 0,5 mg/mL, V=2 μ L.
1 – 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea, UV, $\lambda = 190 - 400$ nm;
2 – 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea, Q-TOF, BPC+All MS.

В таблице 2 приведены хроматографические и масс-спектрометрические характеристики компонентов свежеприготовленного раствора 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле.

Таблица 2. Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики компонентов свежеприготовленного раствора 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле

Table 2. Chromatography and mass-spectrometry characteristics of the components of a freshly prepared solution of the 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea in acetonitrile

№ пика	Время удерживания, мин	Площадь	Интенсивность	Соотношение сигнал/шум	Хроматограмма	Значение Max. m/z
1	6,3	260562	21363	449,1	UV Chromatogram, 190-400 nm*	-
2	6,4	211975	105145	10,9	BPC +All MS**	205,1110

*Хроматограмма на диодно-матричном детекторе в диапазоне сканирования длин волн 190-400 нм

** масс-хроматограмма по основному иону максимальной интенсивности из всех масс-спектров 1-го порядка

Максимум поглощения 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в детектируемой области составляет 234 нм (рис. 4).

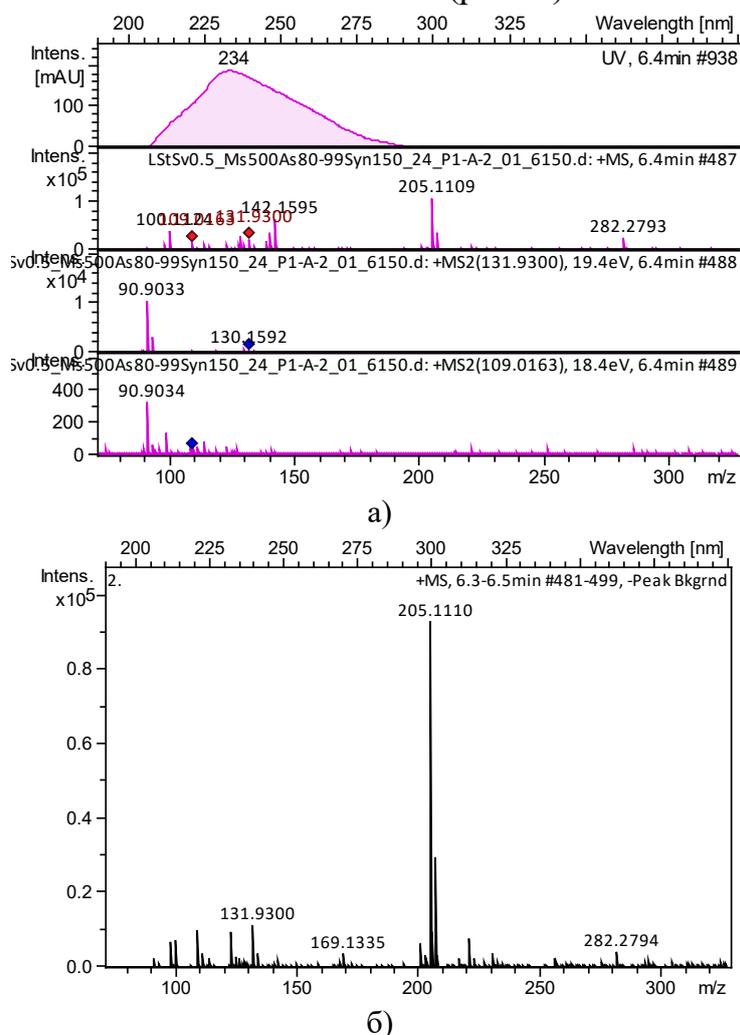


Рис. 4. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины.

Fig. 4. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea.

Хроматограммы раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле через 7 суток представлены на рисунке 5.

В таблице 3 приведены хроматографические и масс-спектрометрические характеристики компонентов раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле через 7 суток.

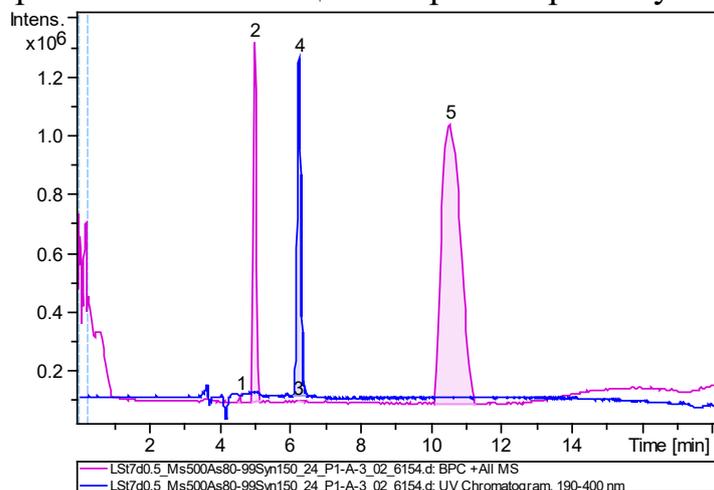


Рис. 5. Хроматограммы раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле через 7 суток, 0,5 мг/мл, V=2 мкл.

1 – компонент пробы с Max. m/z = 143,1184, Q-TOF, BPC+All MS; 2 – специфическая примесь В, Q-TOF, BPC+All MS; 3 – 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевина, Q-TOF, BPC+All MS; 4 – 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевина, УФ, $\lambda = 190 - 400$ нм; 5- компонент пробы с Max. m/z = 169,1341, Q-TOF, BPC+All MS

Fig. 5. Chromatograms of a solution of the standard substance of 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea in acetonitrile after 7 days, 0,5 mg/mL, V=2 μ L.

1 - sample component with Max. m / z = 143.1184, Q-TOF, BPC + All MS; 2 - specific impurity B, Q-TOF, BPC + All MS; 3 - 1- (2-chloroethyl) -3-cyclohexyl-1-nitrosourea, Q-TOF, BPC + All MS; 4 - 1- (2-chloroethyl) -3-cyclohexyl-1-nitrosourea, UV, = 190 - 400 nm; 5-component sample with Max. m / z = 169.1341, Q-TOF, BPC + All MS

Таблица 3. Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики компонентов раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в ацетонитриле через 7 суток

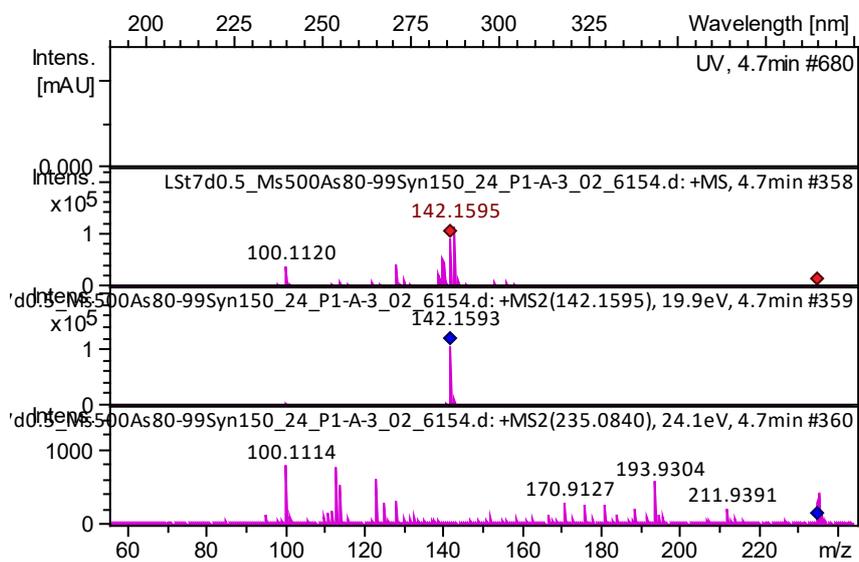
Table 3. Chromatography and mass-spectrometry characteristics of the components of a solution of the standard substance of 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea in acetonitrile after 7 days

№ пика	Время удерживания, мин	Площадь	Интенсивность	Соотношение сигнал/шум	Хроматограмма	Значение Max. m/z
1	4,7	88325	112754	4,2	BPC +All MS**	143,1184
2	5,1	8074431	1312201	234,0	BPC +All MS**	205,1108
3	6,3	36143	97562	0,8	BPC +All MS**	205,1107
4	6,3	211240	14973	372,2	UV Chromatogram, 190-400 nm*	-
5	10,6	35172444	1033536	181,5	BPC +All MS**	169,1341

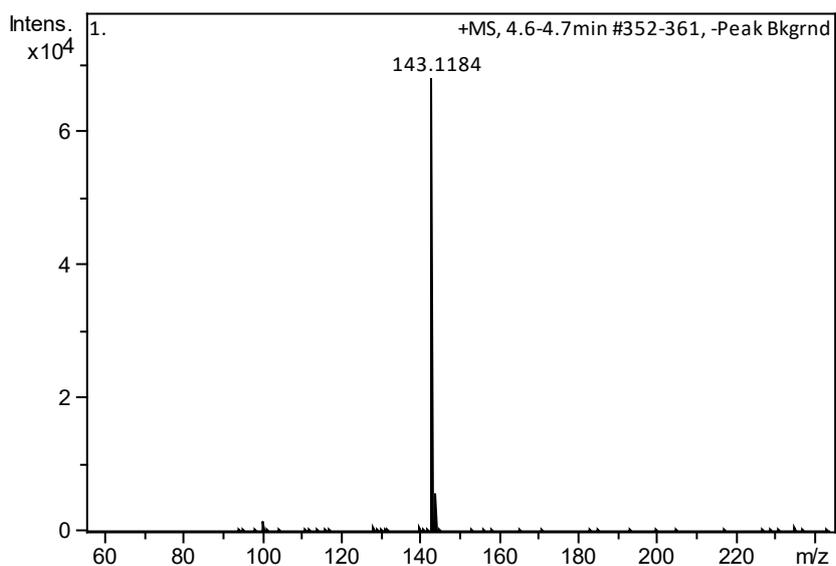
*Хроматограмма на диодно-матричном детекторе в диапазоне сканирования длин волн 190-400 нм;

** масс-хроматограмма по основному иону максимальной интенсивности из всех масс-спектров 1-го порядка

Максимум поглощения 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины в детектируемой области (190-400 нм) составляет 234 нм, специфическая примесь В и компоненты пробы с $\text{Max. } m/z = 143,1184$ и $169,1341$ не поглощают в детектируемой области спектра (рис. 6–9).



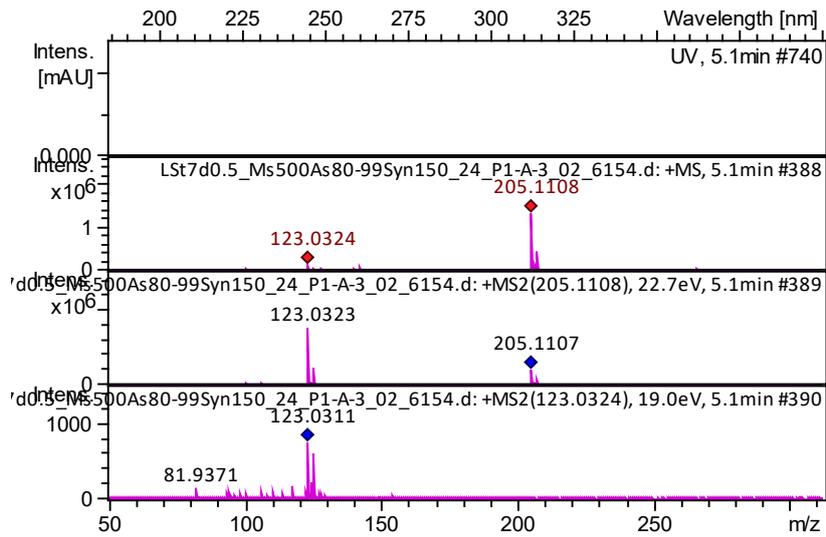
а)



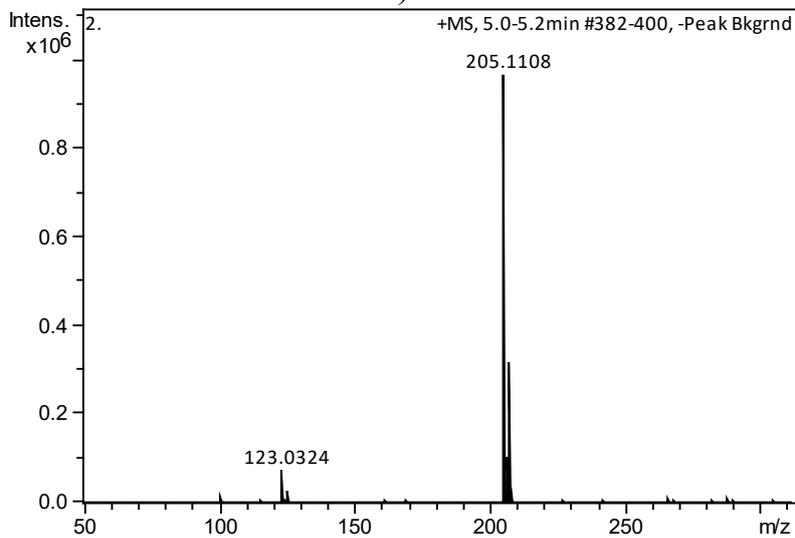
б)

Рис. 6. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) компонента пробы с $\text{Max. } m/z = 143,1184$.

Fig. 6. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of component with $\text{Max. } m/z = 143,1184$



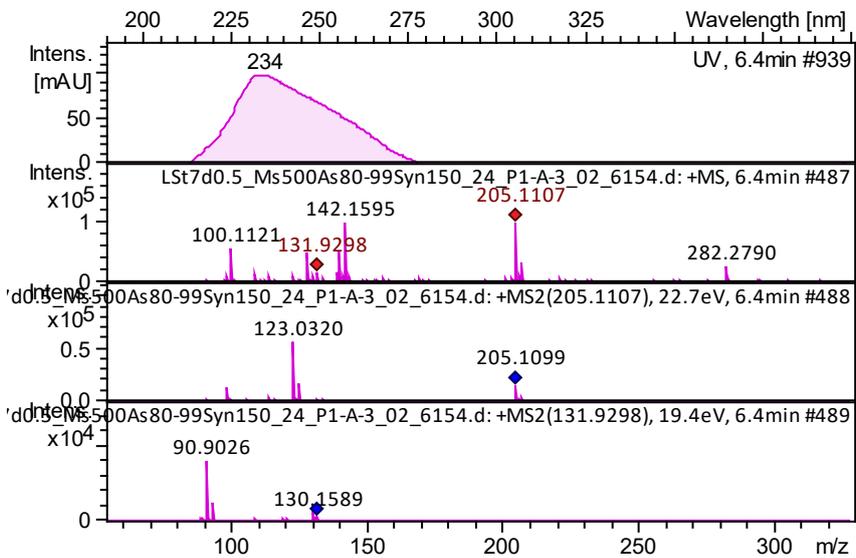
a)



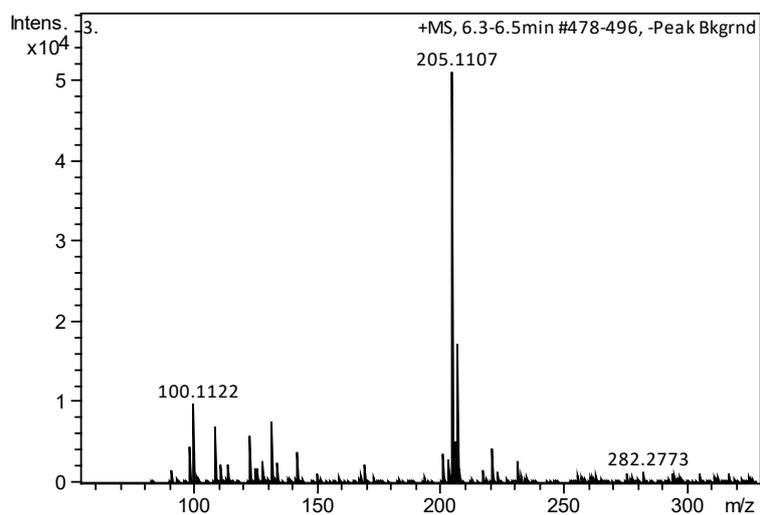
б)

Рис. 7. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) специфической примеси В.

Fig. 7. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of specific impurities B.



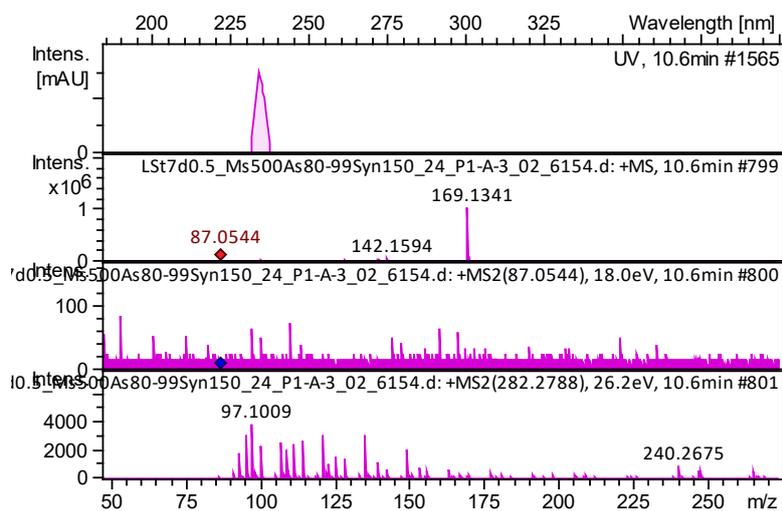
a)



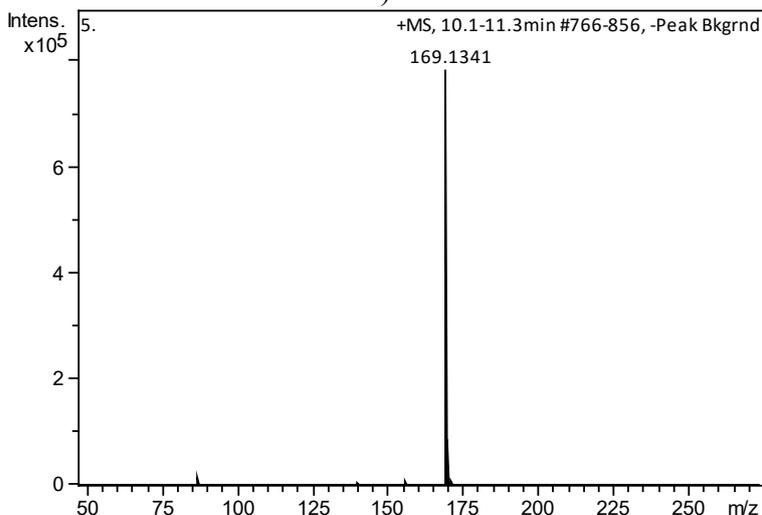
б)

Рис. 8. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины.

Fig. 8. UV- (a) and mass spectrum characteristics (б) of 1-(2-chloroethyl)-3-cyclohexyl-1-nitrosourea



а)



б)

Рис. 9. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) компонента пробы с Max. m/z = 169,1341.

Fig. 9. UV- (a) and mass spectrum characteristics (б) of component with Max. m/z = 169,1341.

На рисунке 10 представлены хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта специфической примеси В в ацетонитриле.

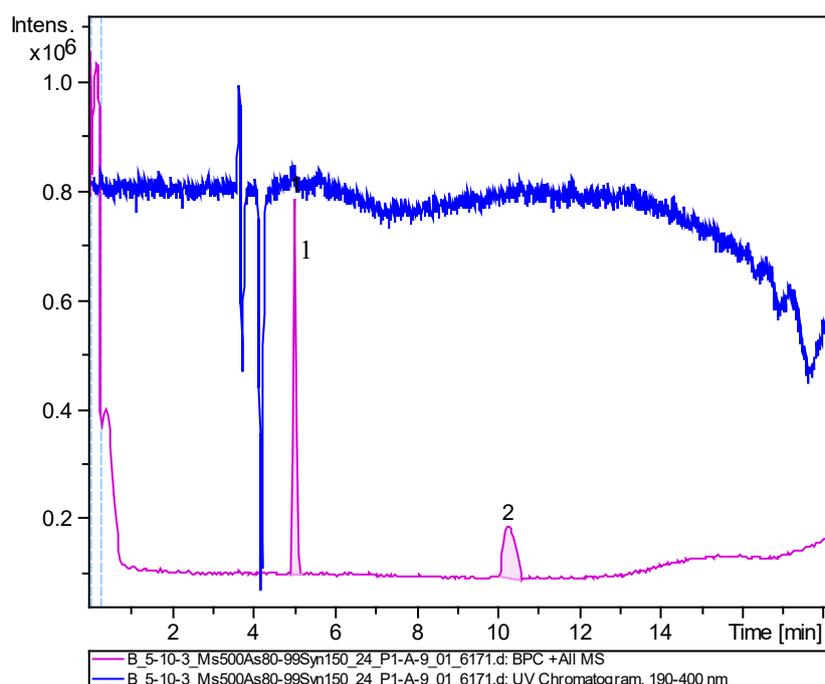


Рис. 10. Хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта специфической примеси В в ацетонитриле, $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, $V=2$ мкл. 1 – специфическая примесь В, Q-TOF, BPC+All MS; 2 – компонент пробы с Max. $m/z = 169,1341$, Q-TOF, BPC+All MS

Fig. 10. Chromatograms of a freshly prepared solution of the standard for specific impurity В in acetonitrile, $5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL, $V=2$ μ L. 1 – specific impurity В, Q-TOF, BPC + All MS; 2 – component sample with Max. $m/z = 169.1341$, Q-TOF, BPC + All MS

В таблице 4 представлены хроматографические и масс-спектрометрические характеристики компонентов свежеприготовленного раствора специфической примеси В в ацетонитриле.

Таблица 4. Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики компонентов свежеприготовленного раствора специфической примеси В в ацетонитриле

Table 4. Chromatography and mass-spectrometry characteristics of the components of a freshly prepared solution of the standard for specific impurity В in acetonitrile

№ пика	Время удерживания, мин	Площадь	Интенсивность	Соотношение сигнал/шум	Хроматограмма	Значение Max. m/z
1	5,1	4451517	786500	123,6	BPC +All MS	205,1203
2	10,3	1923709	185251	17,2	BPC +All MS	169,1423

*Хроматограмма на диодно-матричном детекторе в диапазоне сканирования длин волн 190-400 нм

** масс-хроматограмма по основному иону максимальной интенсивности из всех масс-спектров 1-го порядка

Специфическая примесь В и компонент пробы свежеприготовленного раствора специфической примеси В с $M_{\text{max}} m/z = 169,1423$ не поглощают в детектируемой области спектра (190–400 нм) (рис. 11–12).

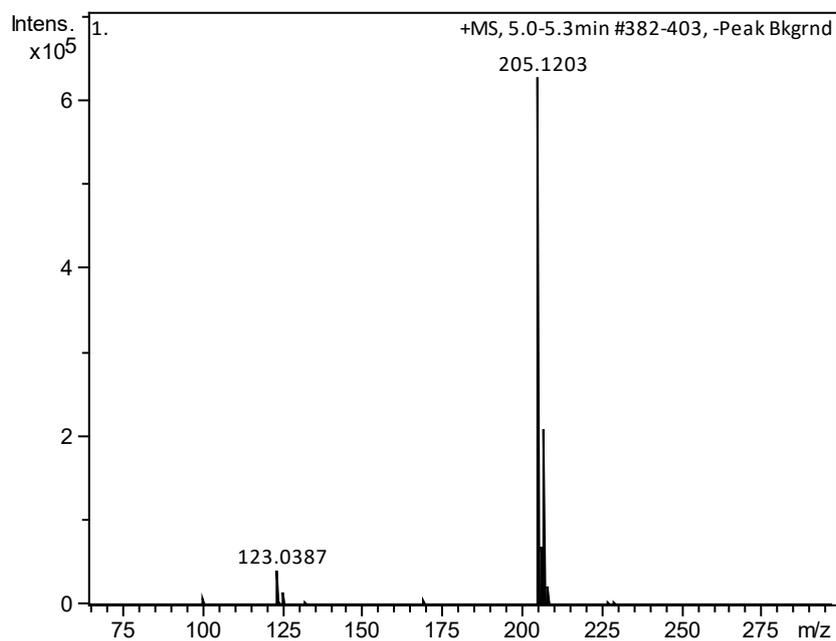
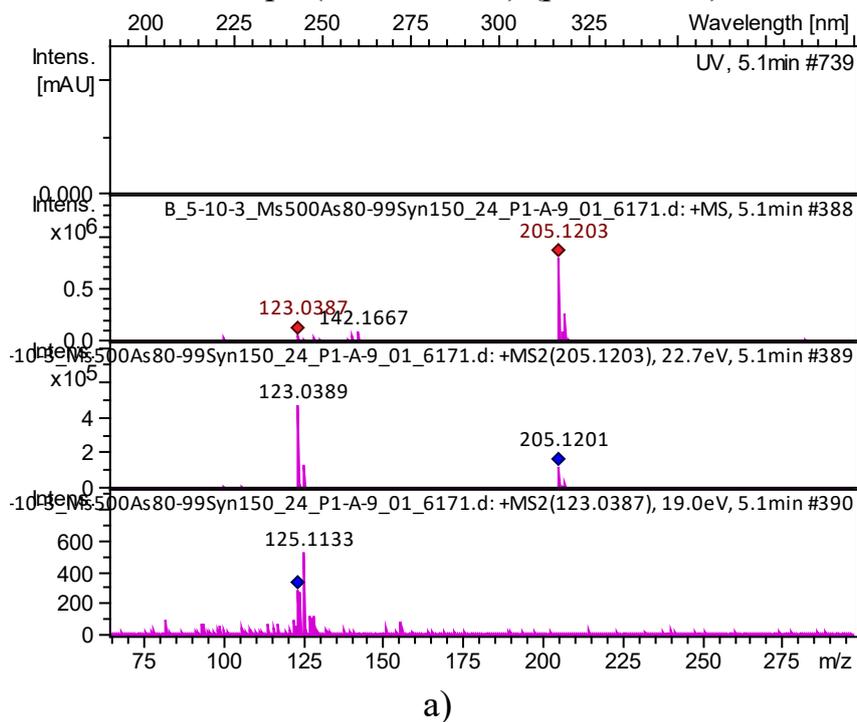
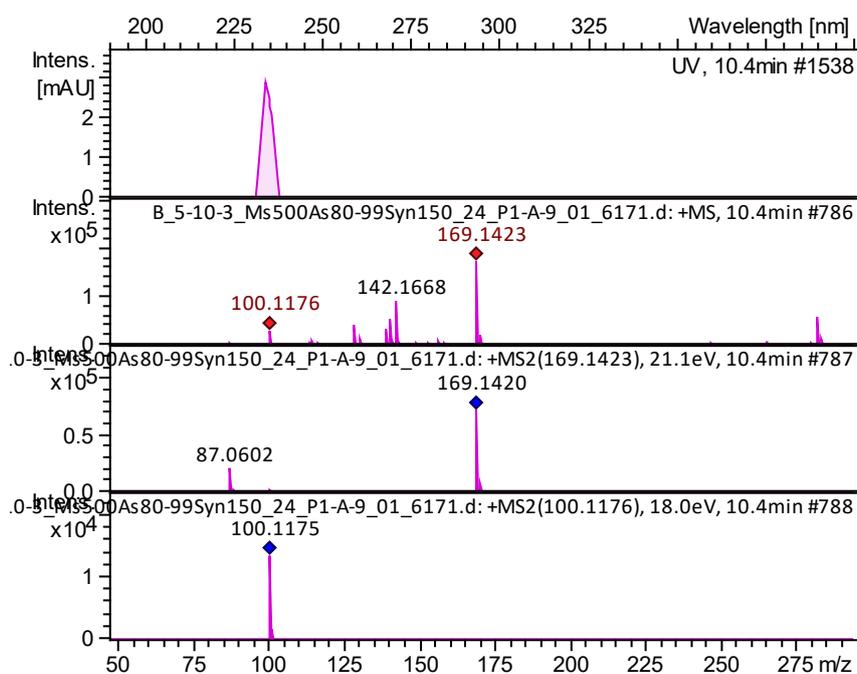
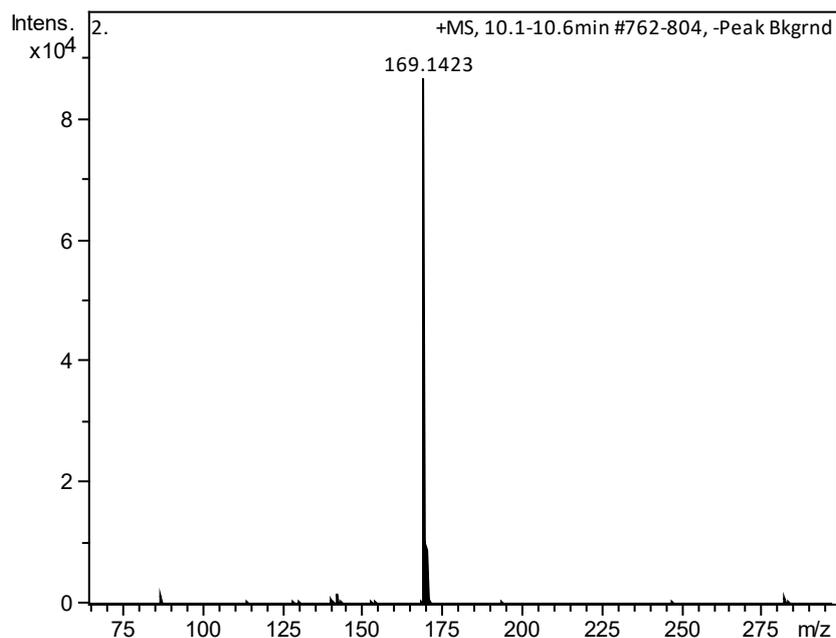


Рис. 11. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) специфической примеси В.
Fig. 11. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of specific impurities B.



a)



б)

Рис. 12. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) компонента пробы с Max. $m/z = 169,1423$.

Fig. 12. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of component with Max. $m/z = 169,1423$.

На рисунке 13 представлены хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта специфической примеси С в ацетонитриле.

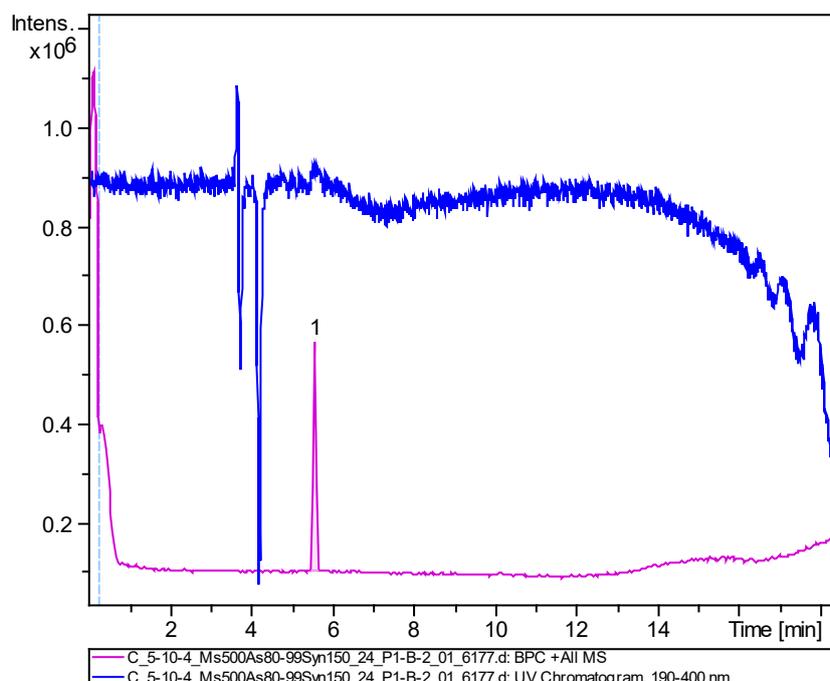
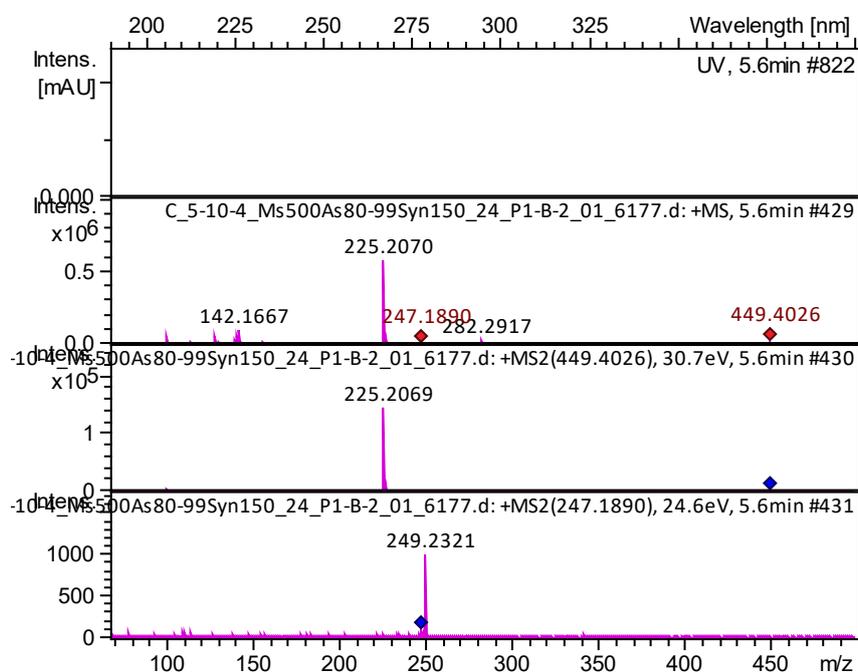


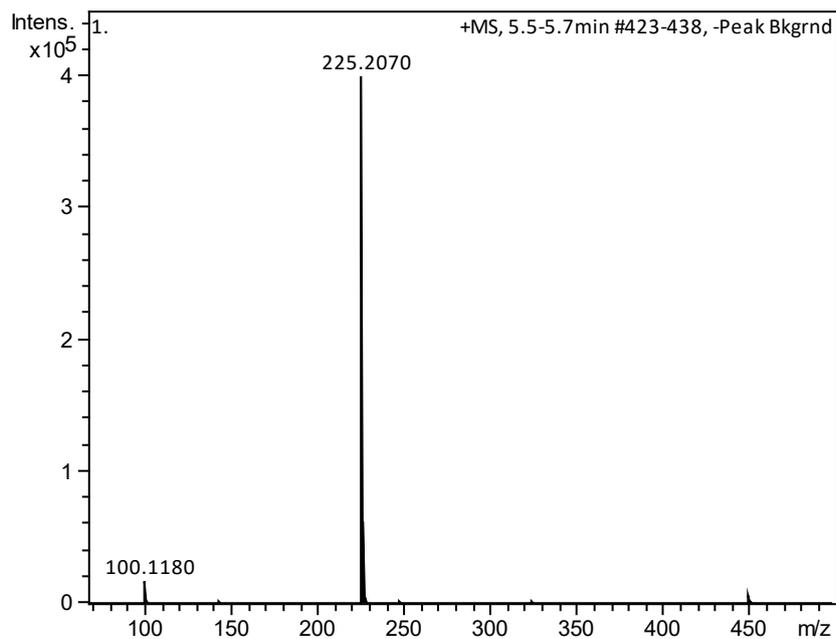
Рис. 13. Хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта специфической примеси С в ацетонитриле, $5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, $V=2$ мкл. 1 – специфическая примесь С, Q-TOF, BPC+All MS

Fig. 13. Chromatograms of a freshly prepared solution of the standard for specific impurity C in acetonitrile, $5 \cdot 10^{-4}$ mg/mL, $V=2$ μ L. 1 – specific impurity C, Q-TOF, BPC + All MS

Специфическая примесь С не поглощает в детектируемой области спектра (190-400 нм) (рис. 14).



a)



б)

Рис. 14. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) специфической примеси С.

Fig. 14. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of specific impurities С.

На рисунке 15 представлены хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта специфической примеси А в ацетонитриле.

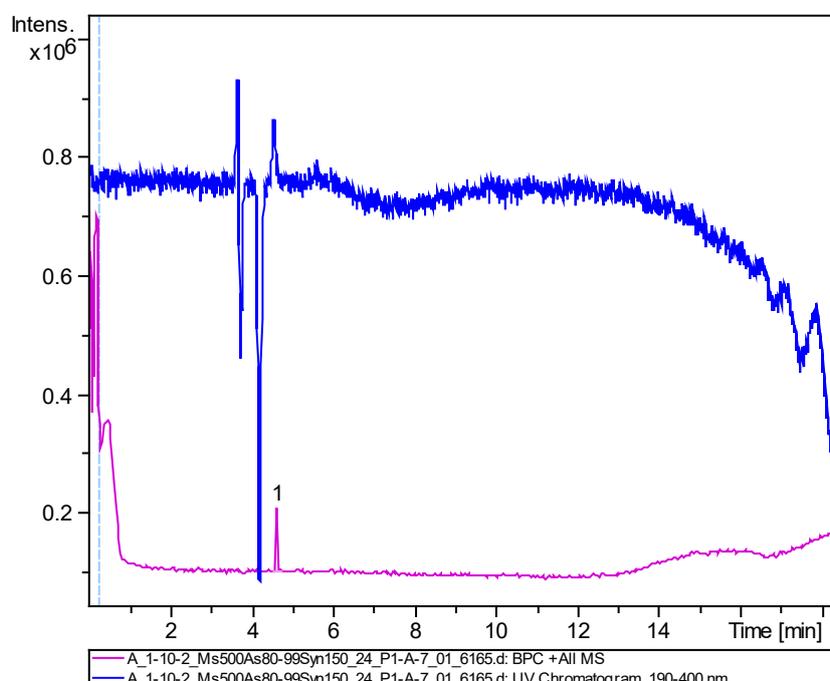
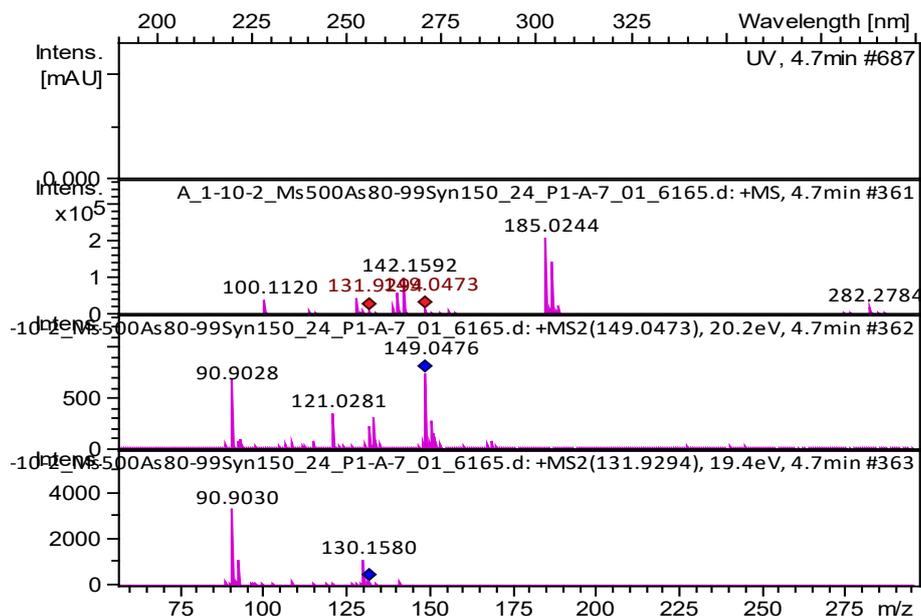


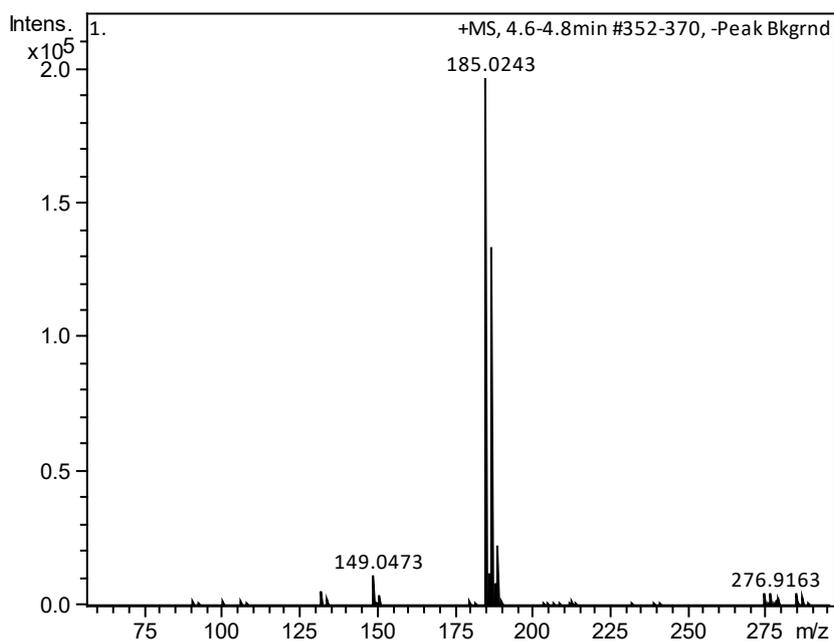
Рис. 15. Хроматограммы свежеприготовленного раствора стандарта специфической примеси А в ацетонитриле, $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, V=2 мкл.

Fig. 15. Chromatograms of a freshly prepared solution of the standard for specific impurity A in acetonitrile, $1 \cdot 10^{-2}$ mg/mL, V=2 μ L.

Специфическая примесь А не поглощает в детектируемой области спектра (190-400 нм) (рис. 16).



а)



б)

Рис. 16. УФ- (а) и масс-спектральные характеристики (б) специфической примеси А.
Fig. 16. UV- (a) and mass spectrum characteristics (b) of specific impurities А.

Согласно полученным данным нами показано, что хранение растворов стандарта ломустина в ацетонитриле в течение 7 суток при плюс 4°C, сопровождается частичной деструкцией 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-

нитрозомочевины с образованием специфической примеси В. В свою очередь, специфическая примесь В разлагается в течение нескольких часов с образованием характерного продукта деградации с $m/z=169,1423$. Молекулярная масса ионизированного вещества может принадлежать 1-циклогексил-3-винилмочевине или *N*-циклогексилазиридин-1-карбоксамиду ($M=168,24$ г/моль), которые, вероятнее всего образуются при отщеплении хлористого водорода от специфической примеси В (рис.17).



Рис. 17. Схема образования 1-циклогексил-3-винилмочевины и *N*-циклогексилазиридин-1-карбоксамид.

Fig. 17. Scheme of appearance of 1-cyclohexyl-3-vinylurea and *N*-cyclohexylaziridine-1-carboxamide.

Точную природу образующейся примеси с $m/z=169,1423$ нам предстоит выявить на следующем этапе работ. Отметим, что в Европейской фармакопее обнаруженная нами примесь, среди специфических, не упоминается, в то же время теоретический анализ возможных механизмов ее образования, по нашему мнению, позволяет отнести ее именно к этой категории примесей. Таким образом, предложенный нами метод и условия идентификации сопутствующих основному веществу соединений позволили выявить новый компонент, определение которого, наряду с регламентируемыми Европейской фармакопеей примесями, мы считаем также необходимым, поскольку при хранении растворов ломустина обнаруженный компонент оказывается мажорной примесью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный нами ВЭЖХ-МС/МС метод разделения и анализа специфических примесей А, В и С в составе субстанции препарата «Ломустин», позволяет проводить идентификацию специфических примесей и продуктов деградации действующего вещества. Анализ свежеприготовленного раствора стандарта субстанции 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины показал отсутствие специфических примесей А, В и С в его составе. В ходе исследования установлено, что в процессе хранения растворов стандарта субстанции в течение 7 суток при температуре плюс 4°С происходит частичная деструкция 1-(2-хлорэтил)-3-циклогексил-1-нитрозомочевины с образованием специфической примеси В в количестве 1,8% в пересчете на основное вещество. Предложенный нами метод анализа обладает высокой чувствительностью по данному соединению и может быть применен для выявления специфической примеси В при низких содержаниях ее в составе лекарственного препарата ($5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл). Также метод показал высокую

чувствительность к специфической примеси С ($5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл). Выявление специфической примеси А в условиях предложенного метода возможно на уровне $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, при этом повышение чувствительности к примеси А возможно за счет выбора иных параметров масс-спектрометрического детектирования. Новизной предложенного метода явилось выявление не регламентируемой Европейской фармакопеей примеси с $m/z=169,1423$, образующейся при хранении растворов ломустина, природу которой предстоит определить в дальнейших исследованиях.

Дальнейшее усовершенствование методики и определение валидационных характеристик позволит рекомендовать метод для контроля качества при производстве, транспортировке и хранении субстанции препарата «Ломустин» по показателю «Примеси».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Распоряжение Правительства РФ Об утверждении перечня жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения на 2020 год (утв. Председателем Правительства РФ 12.10.2019 №2406-р).
2. Регистр лекарственных средств. https://www.rlsnet.ru/mnn_index_id_533.htm (дата обращения 04.03.2021).
3. Массив данных Drugbank. <https://go.drugbank.com/drugs/DB01206> (дата обращения 04.03.2021).
4. Вартанян Р.С. (2005) *Синтез основных лекарственных средств*. М.: Мед. информ. агентство (МИА).
5. European pharmacopoeia 7.0. 07/2010: 0928 Lomustine.
6. Al-Shammery, F. J. (1990). Analytical profile of lomustine. *Analytical Profiles of Drug Substances*. 19, 315– 340.
7. Снайдер Л.Р., Кирклэнд Дж., Долан Дж. У. (2020) *Введение в современную жидкостную хроматографию*. М.: Техносфера.

References:

1. Order of the Government of the Russian Federation. Order on approval of the list of vital and essential medicines for medical use for 2020. Approved by the Chairman of the Government of the Russian Federation 12.10.2019 №2406 (in Russ.).
2. Register of medicines https://www.rlsnet.ru/mnn_index_id_533.htm (accessed 04.03.2021).
3. Database Drugbank <https://go.drugbank.com/drugs/DB01206> (accessed 04.03.2021);
4. Vartanyan R.S. (2005) *Synthesis of essential drugs*. М.: MIA (in Russ.).
5. European pharmacopoeia 7.0. 07/2010: 0928 Lomustine.
6. Al-Shammery, F. J. (1990). Analytical profile of lomustine. *Analytical Profiles of Drug Substances*. 19, 315– 340.
7. Snyder L.R., Kirkland J., Dolan J. W. (2020) *Introduction To Modern Liquid Chromatography*. М.: Technosfera (in Russ.).



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543:541

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19010

Сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения мышьяка в водах

Н. Б. Рожманова¹, Н. М. Сорокина¹, Т. И. Тихомирова¹✉

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова г. Москва, Россия, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Поступила в редакцию: 30.12.2020 г.; после доработки: 09.03.2021 г.; принята в печать: 15.03.2021 г.

Аннотация – Во многих странах исследователями была обнаружена четкая корреляция между заболеваемостью и содержанием в питьевой воде мышьяка, поэтому определение мышьяка в питьевой воде и продуктах питания является необходимой и актуальной задачей. Предложен сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения мышьяка(V) в водах, основанный на образовании молибденомышьяковой гетерополикислоты, извлечении ее в виде ионного ассоциата с три-*n*-октиламином на парафинизированных целлюлозных фильтрах и последующем определении мышьяка методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на фильтрах. Установлена зависимость извлечения от природы и размера пор фильтров. Показано, что на формирование аналитического сигнала влияют природа ион-парного реагента и поверхностная плотность мышьяка на фильтре-концентраторе. Оптимизированы условия извлечения мышьяка(V). Предел обнаружения предложенного метода, рассчитанный по 3S-критерию составил 1 мкг, а с учетом концентрирования – 10 мкг/л, что существенно ниже предельно допустимой концентрации в водопроводной воде.

Ключевые слова: мышьяк, гетерополикислота, ионный ассоциат, фильтр, рентгенофлуоресцентная спектроскопия.

Indication and identification of hazardous substances

UDC543:541

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19010

Sorption-x-ray fluorescence method for the determination of arsenic in water

Nina B. Rozhmanova¹, Nadezhda M. Sorokina¹, Tatiana I. Tikhomirova¹✉

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Received: December 30, 2020; Revised: March 9, 2021; Accepted: March 15, 2021

Abstract – In many countries, researchers have found a clear correlation between the incidence and the content of arsenic in drinking water, therefore, the determination of arsenic in drinking water and food is a necessary and urgent task. A sorption-X-ray fluorescence method for the determination of arsenic (V) in waters based on the formation of molybdenum-arsenic heteropolyacid, its extraction in the form of an ionic associate with tri-*n*-octylamine on waxed

cellulose filters and subsequent determination of arsenic by X-ray fluorescence spectroscopy is proposed. The dependence of the extraction on the nature and pore size of the filters has been established. It is shown that the formation of the analytical signal is influenced by the nature of the ion-pair reagent and the surface density of arsenic on the concentrator filter. The conditions for the extraction of arsenic (V) have been optimized. The detection limit of the proposed method, calculated according to the 3S criterion, was 1 µg, and taking into account the concentration – 10 µg/L, which is significantly lower than the maximum permissible concentration in tap water.

Key words: arsenic, heteropolyacid, ion associate, filter, x-ray fluorescence spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк и его соединения способны оказывать на человеческий организм сильное токсическое действие. Они попадают в водоемы в результате вымывания различных горных пород, а также со стоками промышленных предприятий и сельскохозяйственных угодий.

Четкая корреляция между заболеваемостью и содержанием в питьевой воде мышьяка была обнаружена во многих странах [1]. Вот почему определение мышьяка в среде обитания человека, и, в частности, в питьевой воде, продуктах питания, являются необходимой и актуальной задачей.

В России для природных вод установлены следующие значения ПДК по мышьяку: 50 мкг/л для водных объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения и 10 мкг/л – для вод рыбохозяйственного назначения [2]. Отечественные и международные стандарты на методы определения мышьяка в водах основаны, в основном, на восстановлении всех форм мышьяка до высокотоксичного гидрида мышьяка [3]. Высокочувствительные методы ICP-AES [4] или ICP-MS [5] предполагают применение дорогостоящего оборудования и квалифицированного персонала.

Многие физико-химические методы определения мышьяка требуют предварительной стадии концентрирования, позволяющей как снизить предел обнаружения, так и провести стадию пробоподготовки, в результате которой улучшаются метрологические характеристики метода.

Наиболее распространенной формой, в виде которой концентрируют и определяют мышьяк(V) является молибденомышьяковая (ММК) гетерополикислота [6]. Однако, такие элементы как кремний и фосфор также образуют гетерополикислоты (ГПК) практически в тех же условиях, причем, как правило, в объектах их содержание превышает содержание мышьяка во много раз. Поэтому для определения целесообразно использовать селективные методы анализа – высокоэффективную жидкостную хроматографию и рентгенофлуоресцентную (РФ) спектроскопию. Однако эти методы имеют низкую чувствительность определения, требуется предварительное концентрирование. При использовании для концентрирования ГПК жидкостной экстракции процедура анализа довольно трудоемка и длительна во времени [7]. К тому же, по основным параметрам: невысокие значения коэффициентов концентрирования, трудность автоматизации процесса, работа с токсичными

органическими растворителями, жидкостная экстракция уступает другому способу концентрирования – сорбционному.

Сорбционное извлечение проводят, в том числе, в виде гидрофобных ионных ассоциатов ММК на фильтрах. Фильтры затем растворяют в подходящем растворителе и определяют мышьяк методом атомно-абсорбционной спектроскопии [8]. Более технологично определять мышьяк без растворения фильтра непосредственно на его поверхности методом РФ-спектроскопии.

В РФ-спектроскопии предел обнаружения зачастую зависит от выбора основы образца излучателя – матрицы. Уменьшить влияние матричных компонентов позволяет простой прием – анализ в тонком слое на фильтрах. Предварительное концентрирование элементов на фильтрах позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования ($>10^4$), а использование фильтров-концентратов в качестве образцов излучателей обеспечивает существенное снижение пределов обнаружения элементов за счет сочетания предварительного концентрирования и определения в тонком слое [9].

Целью данной работы являлась оптимизация условий сорбционного извлечения ионных ассоциатов ММК с ион-парным реагентом в зависимости от природы фильтра, природы и концентрации ион-парного реагента, а также изучение зависимости формирования аналитического сигнала от распределения мышьяка в фильтре-излучателе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор арсената натрия (х.ч.) ($2 \cdot 10^{-4}$ М), 10%-ный раствор молибдата аммония (х.ч.), растворы соляной и серной кислот, раствор ($5 \cdot 10^{-3}$ М) три-*n*-октиламина (ТОА) в этаноле.

Для концентрирования ММК использовали бумажные фильтры «синяя лента».

Мышьяк на фильтрах определяли с помощью сканирующего рентгеновского кристалл-дифракционного спектрометра «Спектроскан-01» (Россия) с маломощной возбуждающей рентгеновской трубкой БС-1 с родиевым анодом, диаметр облучаемой зоны образца составлял 10 мм. Определение проводили по $K\alpha$ линии мышьяка при 0,1176 нм.

Для проведения сорбции в динамическом режиме использовали перистальтический насос «ZALIMP» (Польша).

Методика получения ММК в растворе

В колбы емкостью 25,0 мл вводили растворы, содержащие от 5–50 мкг мышьяка, 2,5 мл 4,5 М раствора азотной кислоты, добавляли 1 мл раствора молибдата аммония. Полученный раствор разбавляли водой до 25 мл водой, выдерживали в течение 15 мин.

Методика сорбции ММК на фильтры

В полученный раствор ММК добавляли 1 мл раствора ТОА и пропускали через фильтр, помещенный в шприцевую насадку (ячейку) со скоростью

2 мл/мин. Затем фильтр высушивали на воздухе и измеряли интенсивность РФ-излучения непосредственно на фильтре.

Содержание мышьяка определяли по градуировочному графику (зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от содержания элемента на фильтре), построенному с использованием стандартных образцов, полученных накапыванием стандартного раствора арсената натрия на фильтры того же диаметра.

Уравнение градуировочного графика: $Y = (23 \pm 1) X$, где X – количество мышьяка, мкг, Y – скорость счета, имп/сек.

Методика определения мышьяка на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов ММК с три-н-октиламином.

Для определения мышьяка в образце воды колбу емкостью 100 мл вносили 3 мл раствора молибдата аммония, 10 мл раствора азотной кислоты и 83 мл водопроводной воды. Раствор перемешивали и через 15 мин вносили 4 мл раствора три-н-октиламина (ТОА). Затем раствор пропускают через фильтр со скоростью 3 мл/мин, фильтр высушивают на воздухе и измеряют интенсивность РФ-сигнала. Количество мышьяка определяли по градуировочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Извлечение ММК на фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов с азотсодержащими основаниями включает в себя стадию образования ГПК, а затем стадию образования гидрофобного ионного ассоциата. Образование ММК хорошо изучено, в то время как образование ионного ассоциата и условия его количественного извлечения на фильтрах различной природы требуют дополнительного изучения и оптимизации.

Из литературы известно, что на образование ММК существенно влияют концентрация минеральной кислоты и молибдат-ионов [10]. На сорбцию ионного ассоциата эти факторы также могут оказывать влияние. Для установления оптимальных условий извлечения был применен прием построения зон, в котором одновременно учитывается влияние этих двух факторов. Установлено, что для оптимальной сорбции ММК на фильтрах концентрации исходных веществ должны лежать в следующих диапазонах: для молибдена $1,3 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-2}$ М и азотной кислоты – 0,2–0,4 М.

Выбор фильтра

При извлечении гидрофобных ионных ассоциатов ММК на начальном этапе были взяты целлюлозные фильтры. Однако увеличение объема пробы выше 25 мл и скорости пропускания выше 2 мл/мин приводит к уменьшению степени извлечения, а при содержании мышьяка меньше 5 мкг в 25 мл раствора степень извлечения практически равна нулю, что, по-видимому, связано с недостаточной гидрофобностью фильтра. Ионные ассоциаты ММК с азотсодержащими основаниями, содержащими в своей структуре большие гидрофобные группировки, будут эффективнее извлекаться на фильтрах с более гидрофобной поверхностью за счет неспецифических взаимодействий.

Для извлечения гидрофобных ионных ассоциатов ММК были взяты следующие фильтры: целлюлозные фильтры, а также мембранные фильтры из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с диаметром пор 0,2 и 0,45 мкм и капролактама с диаметром пор 0,2 мкм. Для повышения гидрофобности целлюлозных фильтров их обрабатывали 1–5% раствором парафина в толуоле.

Наиболее полно ионные ассоциаты ММК с три-*n*-октиламином извлекаются на целлюлозных фильтрах, обработанных 2,5% раствором парафина (содержание парафина на фильтре составило $3 \pm 0,5\%$ масс.) и политетрафторэтиленовых фильтрах с диаметром пор 0,2 мкм.

Таким образом, эффективность извлечения зависит как от размера пор, так и природы фильтра. Целлюлозные фильтры извлекают хуже, чем фильтры, обработанные парафином, а при одном и том же диаметре пор фильтра извлечение на капролактамовых фильтрах хуже, чем на ПТФЭ фильтрах.

Можно предположить, что извлечение происходит как за счет фильтрации, так и гидрофобных взаимодействий с поверхностью фильтра.

Средний размер частиц золя ММК, установленный методом фотонной корреляционной спектроскопии, равен 280 нм. Соответственно, частицы такого размера не могут количественно извлекаться по фильтрационному механизму на фильтрах с размером пор более 0,3 мкм.

Следовательно, в нашем случае можно предположить так называемый «адсорбционно-фильтрационный» механизм извлечения ионного ассоциата ММК.

В дальнейшем были использованы парафинизированные целлюлозные фильтры, на которых ММК извлекалась количественно из объема пробы (V) 100 мл и скорости пропускания раствора (γ) 3 мл/мин (рис. 1).

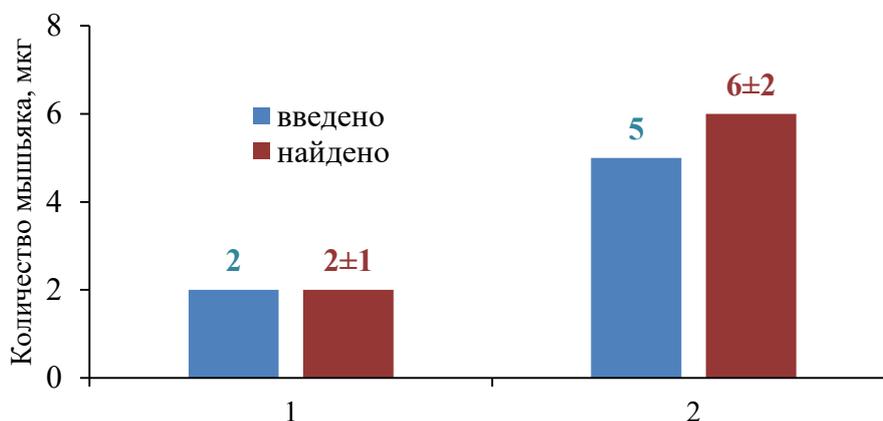


Рис. 1. Определение мышьяка(V) сорбционно-РФ-методом с использованием парафинизированных целлюлозных фильтров ($V = 100$ мл, $\gamma = 3$ мл/мин ($n=4$, $P=0,95$)).

Fig. 1. Determination of arsenic (V) by sorption-RF method using paraffinized cellulose filters ($V = 100$ ml, $\gamma = 3$ ml / min ($n=4$, $P=0,95$)).

Выбор ион-парного реагента.

Исследовалось извлечение ММК на фильтрах в виде ионных ассоциатов с три-*n*-октиламином (ТОА), хлоридом бензилдиметилтетрадециламмония (БДТ), хлоридом цетилпиридиния (ЦП). Максимальная интенсивность аналитического

сигнала наблюдается при использовании ТОА (рис. 2). Более низкую интенсивность аналитического сигнала в случае БДТ и ЦП, по-видимому, можно объяснить тем, что при использовании четвертичных аммониевых оснований образуются объемные хлопьевидные осадки ионных ассоциатов, в результате чего появляется “толстый” слой соединений на фильтре, и аналитический сигнал снижается из-за поглощения и рассеивания первичного и флуоресцентного излучения. При увеличении концентрации ТОА от $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ М аналитический сигнал возрастает и затем остается постоянным. Таким образом, для дальнейшей работы был выбран ТОА.

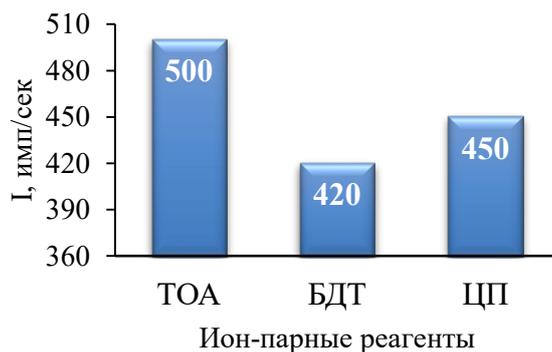


Рис. 2. Интенсивность аналитического сигнала мышьяка (I, имп/сек) при извлечении ионных ассоциатов ММК с различными ион-парными реагентами (содержание As =20 мкг).

Fig. 2. Intensity of arsenic analytical signal (I, imp/sec) during extraction of MMA ion associates with various ion-pair reagents (As amount =20 μ g).

Влияние фосфора и кремния на сорбционно-РФ определение мышьяка

Присутствие фосфора и кремния не влияет на определение мышьяка методом РФ-спектроскопии, однако способность этих элементов образовывать ГПС может влиять на сорбционное извлечение ММК. Данные по зависимости степени извлечения ММК от концентраций этих элементов, введенных в виде фосфат- и силикат-ионов, представлены на рисунках 3 и 4.



Рис. 3. Влияние фосфора на РФ-определение мышьяка(V); (V=25 мл, n=4, P=0,95, C_{As}=30 мкг).

Fig. 3. Effect of phosphorus on RF-determination of arsenic (V) (V=25 ml, n=4, P=0.95, C_{As}=30 μ g).

Из представленных данных следует, что значительные количества фосфора и кремния не влияют на сорбцию и последующее определение мышьяка.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации мышьяка

В оптимальных условиях извлечения ионного ассоциата ММК на фильтры построена зависимость интенсивности РФ-излучения от содержания мышьяка в растворе. Линейность графика соблюдается в интервале 2–100 мкг при извлечении ММК из 25 мл раствора.



Рис. 4. Влияние кремния на РФ-определение мышьяка(V); (V=25 мл, n=4, P=0,95, содержание As=30 мкг)

Fig 4. Effect of silicon on RF - determination of arsenic (V) (V=25 ml, n=4, P=0.95, amount of As =30 µg)

Следует отметить, что обнаружено завышение результатов интенсивности аналитического сигнала для образцов сравнения, приготовленных сорбционным способом по сравнению с методом накапывания. Подобное явление описано в литературе [12]. Авторы предполагают различное распределение мышьяка по объему фильтра. При накапывании мышьяк равномерно распределяется по всему объему фильтра, при сорбционном извлечении ММК весь мышьяк находится на поверхности – в верхних слоях фильтра.

В пользу этого утверждения, говорит тот факт, что интенсивность РФ-излучения с обратных сторон фильтров, полученных накапыванием раствора арсената натрия, практически не менялась, в то время как интенсивность фильтров-излучателей, полученных сорбционным способом уменьшалась в несколько раз. В этом случае аналитический сигнал определяется не содержанием элемента, а его поверхностной плотностью [13].

Определение мышьяка на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов ММК с ТОА

Результаты определения мышьяка в образце воды представлены в таблице 5. Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 5. Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения мышьяка(V) в водопроводной воде (n=4, P=0.95)

Table 5. Results of sorption-X-ray fluorescence determination of arsenic (V) in tap water (n=4, P=0.95)

Введено As(V), мкг	Найдено As(V), мкг	Относительное стандартное отклонение, s_r
0	1 ± 1	0,6
2,0	3 ± 1	0,3
5,0	6 ± 2	0,2

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составил 1 мкг, а с учетом концентрирования – 10 мкг/л, что существенно ниже предельно допустимой концентрации в водопроводной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для разработки сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения мышьяка оптимизированы условия извлечения мышьяка(V) в виде ионного ассоциата молибденомышьяковой кислоты на фильтры. Установлена зависимость извлечения от природы и размера пор фильтров. Показано, что на формирование аналитического сигнала влияют природа ион-парного реагента и поверхностная плотность мышьяка на фильтре-концентраторе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Argos M., Kalra T., Rathouz P.J., Chen Y., Pierce B., Parvez F., et al. (2010). Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet*, 376(9737), 205–302. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(10\)60481-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(10)60481-3).
2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. 2001г.
3. ГОСТ 4152-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка.
4. ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
5. Осипов К., Серегина И.Ф., Большов М.А. (2016). Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в анализе биологических проб и фармацевтических препаратов. *Успехи химии*. 85(4), 335–355. <https://doi.org/10.1070/RCR4583>
6. Шевченко Д. С., Баянов В. А., Рахимова О.В. (2016). Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа. *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 8. 92–97.

7. Шаяхметова Н.М., Стефанов А.В., Тихомирова Т.И., Лобанов Ф.И., Макаров Н. В. (1993) Экстракция молибденомышьяковой кислоты триоктиламином в расплаве стеариновой кислоты и экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение мышьяка. *Журнал аналитической химии*, 48(11), 55–62.
8. Hata N., Kasahara I., Taguchi S., Goto K. (1989). Determination of Arsenic by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Pre-concentration on an Acid-soluble Membrane Filter as Arsenomolybdate in the Presence of a Quaternary Ammonium Salt. *Analyst.*, 114, 1255–1258.
9. Статкус М.А., Гордеева В.П., Майорова Е.Н., Крекнин Ю.С., Цизин Г.И. (2004). Формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах. *Заводская лаборатория*, 70(3), 3–9.
10. Моросанова С.А., Пронина Н.Б. (1981). Исследование образования и устойчивости 12-молибдено-мышьяковой кислоты в водном растворе. *Журнал неорганической химии*, 26(2), 400–403.
11. Кулагина Н.В Сорокина Н.М., Фадеева В.И., Золотов Ю.А. (1994). Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение мышьяка в водах *Вестник МГУ. сер.2. химия*, 35(2), 167–173.
12. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. (1998). Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 64 (2), 16–24.

References:

1. Argos M, Kalra T, Rathouz PJ, Chen Y, Pierce B, Parvez F, et al. (2010). Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet*. 376(9737), 205–302. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(10\)60481-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(10)60481-3)
2. Sanitary and epidemiological rules and regulations of SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. 2001. (in Russ.).
3. GOST (State Standard) 4152-89 Drinking water. Method for determining the mass concentration of arsenic. (in Russ.).
4. GOST (State Standard) 31870-2012 Drinking water. Determination of the content of elements by atomic spectrometry. (in Russ.).
5. Osipov K., Seregina I.F., Bol'shov M.A. (2016). Inductively coupled plasma mass spectrometry in the analysis of biological samples and pharmaceutical drugs. *Russian Chemical Reviews*, 85(4), 335–355. <https://doi.org/10.1070/RCR4583>
6. Shevchenko D.S., Bayanov, V.A., Rakhimova O.V. (2016) Application of heteropolycompounds in photometric methods of analysis. *Izvestiya SPbGETU "LETI"*, 8, 92–97. (in Russ.).
7. Shayakhmetova N. M., Stefanov A.V., Tikhomirova T. I., Lobanov F. I., Makarov N. V. (1993). Extraction of molybdenum-arsenic acid by trioctylamine in a stearic acid melt and extraction-X-ray fluorescence determination of arsenic. *Journal of Analytical Chemistry*, 48(11). 1258–1264.
8. Hata N., Kasahara I., Taguchi S., Goto K. (1989). Determination of Arsenic by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Pre-concentration on an Acid-soluble Membrane Filter as Arsenomolybdate in the Presence of a Quaternary Ammonium Salt. *Analyst*, 114, 1255–1258.
9. Statkus M. A., Gordeeva V. P., Mayorova E. N., Krekнин Yu. S., Tsysin G. I. (2004). Formation of an analytical signal in X-ray fluorescence determination of elements on filters. *Factory laboratory*, 70(3), 3–9. (in Russ.).
10. Morosanova S. A., Pronina N. B. (1981). Investigation of the formation and stability of 12-molybdenum-arsenic acid in an aqueous solution. *Journal of Neorganical Chemistry*, 26(2). 400–403. (in Russ.).

11. Kulagina N. V. Sorokina N. M., Fadeeva V. I., Zolotov Yu. A.(1994). Sorption-X-ray fluorescence determination of arsenic in waters. *Moscow University Chemistry Bulletin Seriya 2. Chemistry*.35(2).167–173. (in Russ.).
12. Kalinin B. D., Plotnikov R. I. (1998). X-ray fluorescence analysis traces of the substance. *Factory laboratory. Diagnostics of materials*, 64, 16–24. (in Russ.).



Оценка уровней извлечения продуктов конверсии фосфорорганических отравляющих веществ из строительных материалов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием

М. А. Ленинский¹✉, Е. И. Савельева¹, И. А. Васильева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства России, Ленинградская область, Россия, e-mail: m.leninskii@yandex.ru

Поступила в редакцию: 05.04.2021 г.; после доработки: 15.05.2021 г.; принята в печать: 31.05.2021 г.

Аннотация – Сформирован перечень веществ (маркеров) для ретроспективного установления факта загрязнения в прошлом различных материалов фосфорорганическими отравляющими веществами. К «долгоживущим» маркерам загрязнения относятся: О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоат (VR) и 11 продуктов конверсии фосфорорганических отравляющих веществ: диизопропилметилфосфонат, изопропил-изобутил метилфосфонат, изобутил-пинаколил метилфосфонат, дипинаколил метилфосфонат, диизобутил метилфосфонат, изобутил метилфосфоновая кислота, бис(2-диэтил-аминоэтил) дисульфид, S-2-(диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоат, О-изопропил метилфосфоновая кислота, О-изобутил метилфосфоновая кислота, О-пинаколил метилфосфоновая кислота, метилфосфоновая кислота. Разработана методика обнаружения и идентификации перечисленных маркеров в измельченных твердых материалах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием. В случае обнаружения высокотоксичных веществ: VR и S-2-(диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоата, предусмотрено их количественное определение по аттестованной методике ФР.1.31.2020.36539.

Ключевые слова: строительные материалы, высокоэффективная жидкостная хроматография, тандемное масс-селективное детектирование, фосфорорганические отравляющие вещества.

Indication and identification of hazardous substances

Assessment of recovery levels of organophosphorus toxic substances conversion products from building materials by high-performance liquid chromatography with tandem mass-selective detection

Mikhail A. Leninskii¹✉, Elena I. Savelieva¹, Irina A. Vasileva¹

¹Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology of Federal Medical and Biological Agency, Leningrad region, Russia, e-mail: m.leninskii@yandex.ru

Received: April 05, 2021; Revised: May 15, 2021; Accepted: May 31, 2021

Abstract – A list of substances (markers) has been established for the retrospective determination of the fact of contamination of various materials with organophosphorus toxic substances. The "long-lived" markers of contamination include: O-isobutyl-S-(2-diethylaminoethyl) methylphosphonothioate (VR) and 11 products of the conversion of organophosphorus toxic substances: diisopropylmethylphosphonate (diPrMP), isopropyl-isobutyl methylphosphonate (iPr-iBMP), isobutyl-pinacolylmethylphosphonate (iBPMP), dipinacolylmethylphosphonate (dPMP), diisobutylmethylphosphonate (diBMP), isobutyl methylphosphonic acid (iBMPA), bis(2-diethylaminoethyl) disulfide (DEAEdiS); S-2-(diethylaminoethyl) methylphosphonothioate (DEMP); O-isopropyl methylphosphonic acid (iPrMPA), O-isobutyl methylphosphonic acid (iBMPA), O-pinacolylmethylphosphonic acid (PMPA), methylphosphonic acid (MPA). A method for detecting and identifying these markers in building materials by high-performance liquid chromatography with tandem mass-selective detection has been developed. In the case of detection of highly toxic VR and S-2-(diethylaminoethyl) methylphosphonothioate, their quantitative determination is provided according to the certified method of FR.1.31.2020.36539.

Keywords: surface washes, building materials, high-performance liquid chromatography, tandem mass-selective detection, organophosphorus toxic substances.

ВВЕДЕНИЕ

Предприятия, использовавшиеся для уничтожения химического оружия (далее – Объекты), представляют собой уникальные высокотехнологичные производства с развитой инфраструктурой. В процессе репрофилирования имущественного комплекса Объектов планируется вовлечение в хозяйственный оборот технологического оборудования и элементов производственной инфраструктуры, не имеющих признаков загрязнения отравляющими веществами и продуктами их конверсии. Проведение оценки безопасного состояния технологического оборудования и элементов производственной инфраструктуры Объектов предусматривалось в соответствии с требованиями действующего законодательства Российской Федерации в области обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия человека и среды его обитания, в том числе: МР № 45-12 «Методические рекомендации по осуществлению государственного санитарно-эпидемиологического надзора при выводе из эксплуатации и ликвидации последствий деятельности объектов по хранению и объектов по уничтожению химического оружия» и МР № 46-12 «Методические рекомендации по организации санитарно-химического контроля за состоянием производственной и окружающей среды при выводе из эксплуатации объектов по хранению и объектов по уничтожению химического оружия». При этом аналитические методики для определения отравляющих веществ на поверхностях и в глубинных слоях материалов являются устаревшими, а стабильные продукты конверсии отравляющих веществ и вовсе не были обеспечены методиками для их обнаружения и идентификации.

Уничтожение фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) в Российской Федерации проводилось методом химической нейтрализации [1–3].

В реакционных массах от нейтрализации зарина и зомана в качестве основных компонентов идентифицированы, соответственно: изопропиловый и пинаколиловый спирты, изопропиловый и пинаколиловый моно- и диэфиры метилфосфоновой кислоты, а также сама метилфосфоновая кислота (МФК) [4]. При нейтрализации зарина и зомана, в случае применения рецептур с изобутилатом калия, образовывались изопропил-изобутиловый и пинаколил-изобутиловые полные эфиры МФК.

В составе реакционных масс от уничтожения VR преобладали алкил-диэтиламино-этил- моно- и дисульфиды, а также МФК, ее моно- и диизобутиловый эфиры [4]. Контролируемые в соответствии с Конвенцией о запрещении химического оружия отравляющие вещества и продукты их конверсии объединяют общим термином «токсичные химикаты». Данный термин прочно вошел в аналитический глоссарий, хотя общеизвестно, что многие продукты конверсии отравляющих веществ не охарактеризованы как токсичные.

На основе изученной информации о персистентности продуктов конверсии ФОВ [5] был сформирован список целевых аналитов (табл. 1). В качестве внутреннего стандарта использовали параоксон.

Из аналитов, перечисленных в таблице 1, только О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоат (№ 11, VR) охарактеризован гигиеническими нормативами содержания в различных объектах. По оценкам [5], S-2-(диэтиламиноэтил) метилфосфонотиоат (№ 12, ДЭФЭМТФ) только в 3 – 10 раз по токсичности уступает VR, однако гигиенические нормативы для этого чрезвычайно опасного вещества разработаны не были. Для определения этих двух соединений в смывах с поверхностей и материалах с невпитывающей текстурой на уровне гигиенических нормативов, установленных для VR, нами была разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд методика ФР.1.31.2020.36539 [6]. Остальные аналиты не относятся к высокотоксичным соединениям [5] и определяются как ретроспективные маркеры имевшего место в прошлом контакта объектов с ФОВ или реакционными массами от их уничтожения. При определении этих соединений строгое следование протоколу количественного анализа не является обязательным. В то же время, пределы обнаружения маркеров в контролируемых объектах должны быть оценены.

В данном исследовании были решены следующие задачи:

- разработка унифицированного метода обнаружения, идентификации и оценки содержания одиннадцати продуктов деструкции ФОВ, а также VR в различных материалах в рамках одной процедуры пробоподготовки и ВЭЖХ-МС/МС анализа, ориентированной на следовые количества вышеуказанных аналитов;
- оценка степеней извлечения маркеров ФОВ из различных материалов и определение пределов их обнаружения.

Таблица 1. Перечень аналитов, выбранных для установления факта загрязнения контролируемых объектов токсичными химикатами**Table 1.** List of analytes selected to establish the fact of contamination of controlled objects with toxic chemicals

№ п/п	Аналит	Брутто формула	Молекулярная масса	Маркер ФОВ
1	Метилфосфоновая кислота (МФК)	$\text{CH}_5\text{O}_3\text{P}$	95,99	универсальный
2	О-изопропил метилфосфоновая кислота (иПрМФК)	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	138,04	зарин
3	О-изобутил метилфосфоновая кислота (иБМФК)	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$	152,06	VR
4	О-пинаколил метилфосфоновая кислота (ПМФК)	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$	180,09	зоман
5	бис(2-диэтил-аминоэтил) дисульфид (ДЭАЭдиС)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2$	264,17	VR
6	Диизопропил метилфосфонат (диПрМФ)	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$	180,09	зарин
7	Изопропил-изобутил метилфосфонат (иПр-иБМФ)	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$	194,11	зарин
8	Диизобутил метилфосфонат (диБМФ)	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$	208,12	VR
9	Изобутил-пинаколил метилфосфонат (иБПМФ)	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$	236,15	зоман
10	Дипинаколил метилфосфонат (дПМФ)	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}$	264,19	зоман
11	О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил) метилфосфотиоат (VR)	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{PS}$	267,14	VR
12	S-2-(диэтиламиноэтил) метилфосфотиоат (ДЭФЭМТФ)	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{PS}$	211,08	VR
	Параоксон (РОХ), внутренний стандарт	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{P}$	275,20	-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Для проведения данной работы были использованы следующие реактивы. ГСО 8249-2004 вещества VR с массовой долей основного вещества не менее 90%; СП (стандарт предприятия) № 4/2019 S-[(2-диэтиламино)этил] метилфосфотиоата (содержание основного вещества не менее 95%), метилфосфоновая кислота («Sigma-Aldrich», номер в каталоге № 289868, содержание основного вещества не менее 98%), параоксон «Sigma» (Германия) с содержанием основного вещества не менее 95%. О-изопропил метилфосфоновая кислота, О-изобутил метилфосфоновая кислота, О-пинаколил метилфосфоновая кислота, бис(2-диэтил-аминоэтил) дисульфид, диизопропил метилфосфонат, изопропил-изобутил метилфосфонат, диизобутилметилфосфонат, изобутил-пинаколил метилфосфонат, дипинаколил метилфосфонат были синтезированы в лаборатории. Содержание основного вещества, установленное методом ЯМР, составляло не менее 95%.

Ацетонитрил («Panreac»), метанол для ВЭЖХ («J.T. Baker») и муравьиную кислоту («Sigma») использовали для приготовления растворов аналитов и элюентов.

Исходные растворы аналитов и внутреннего стандарта с концентрацией 10 мг/мл готовили в отдельных хроматографических виалах растворением навесок 12-ти аналитов и параоксона в ацетонитриле. Рабочие растворы аналитов готовили путем смешивания и разбавления водным раствором с 0,1% муравьиной кислотой исходных растворов аналитов. Рабочий раствор внутреннего стандарта с концентрацией 10 мкг/мл готовили разбавлением исходного раствора в 1000 раз. Градуировочные растворы с концентрациями аналитов от 0,0001 до 0,5 мкг/мл и фиксированной концентрацией внутреннего стандарта 0,1 мкг/мл готовили из рабочих растворов аналитов и внутреннего стандарта. Полученные растворы хранили в морозильной камере при температуре минус 20°C не более 2-х недель.

Оборудование, условия ВЭЖХ-МС/МС анализа

Определение VR, продуктов его конверсии, а также продуктов конверсии зарина и зомана проводили методом ВЭЖХ-МС/МС на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-8050 с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении и хроматографом Shimadzu LC-20AD.

Условия хроматографического разделения

Разделение компонентов проводили с помощью хроматографической колонки Gemini-NX 3u C18 110A (Phenomenex) длиной 150 мм, диаметром 2 мм и зернением 3 мкм, в градиентном режиме элюирования. Элюент А – 0,1% раствор муравьиной кислоты в деионизированной воде; элюент В – 0,1% раствор муравьиной кислоты в метаноле. Программа элюирования: 0,0 – 0,8 мин – 10% компонента В; 0,8 – 3,0 мин – от 10 до 95% компонента В; 3,0 – 6,0 мин – 95% компонента В; 6,1 – 9,0 мин – 10% компонента В. Скорость потока элюента – 0,4 мл/мин, температура термостата колонок 40°C, температура термостата отделения для проб 5°C.

Условия масс-спектрометрического детектирования

Параметры масс-спектрометрического детектирования были следующими: скорость потока газа-осушителя – 10 дм³/мин; скорость потока вспомогательного газа – 10 дм³/мин; скорость потока на распылителе – 3 дм³/мин; температура интерфейса – 200 °C; температура линии десольватации – 250 °C; температура нагревателя – 350 °C; напряжение на капилляре – 3500 В.

Анализ проводили в режиме мониторинга заданных реакций (MRM – Multiple reactions monitoring) при регистрации положительно и отрицательно заряженных ионов (табл. 2).

Для определения диапазонов измерений и установления градуировочных характеристик аналитов методом внутреннего стандарта каждый градуировочный раствор анализировали не менее трех раз (табл. 3). Градуировочная зависимость представлена в виде уравнения:

$$C = k \cdot R + b,$$

где C – концентрация аналита, нг/мл; k - тангенс угла наклона, нг/мл·отн. ед.; R – отношение площади аналита к площади внутреннего стандарта, отн. ед.; b – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

Таблица 2. Характеристики аналитов и внутреннего стандарта в режиме MRM детектирования.

Table 2. Characteristics of the analytes and internal standard for the MRM detection mode.

Аналит	Время удерживания, мин	Энергия коллизии, В	Регистрация в режиме MRM, m/z
ДЭАЭдиС	0,75	-15	265,10→132,10
		-30	265,10→86,15
ДЭАЭМТФ	1,22	-20	212,10→100,10
		-27	212,10→72,05
МФК	1,25	22	95,00→78,95
		41	95,00→63,00
VR	3,65	-25	268,00→100,10
		-34	268,00→72,05
иПрМФК	3,93	15	137,00→95,05
		27	137,00→79,00
диПрМФ	4,56	-15	181,00→96,95
		-31	181,00→79,00
иПр-иБМФ	4,73	-20	195,0→97,05
		-36	195,0→79,05
иБМФК	4,82	16	151,05→95,05
		31	151,05→79,05
диБМФ	4,90	-15	209,00→96,95
		-37	209,00→79,00
ПМФК	5,10	19	179,10→95,05
		4	179,10→79,00
иБ-ПМФ	5,14	-22	237,00→97,00
		-41	237,00→79,00
дПМФ	5,36	-23	265,00→97,00
		-45	265,00→79,00
Параоксон (внутренний стандарт)	4,75	-15	276,00→220,00
		-40	276,00→94,05

Примечание. Полужирным шрифтом обозначены MRM-переходы для количественного определения.

Подготовка объектов исследования

В работе использовали 8 типов материалов: кирпич, кабель-канал (пластик ABS), труба водопроводная (полипропилен), бетон, плитка глазурованная, резина черная, оцинкованные металлические шайбы с зубьями (металл), силиконовая трубка (силикон).

Таблица 3. Метрологические характеристики процедуры идентификации маркеров контаминации фосфорорганическими отравляющими веществами в строительных материалах.

Table 3. Metrological characteristics of the procedure for identifying markers of contamination with organophosphorus toxic substances in building materials.

Маркер контаминации	Диапазон линейности градуировочного графика (нг/мл)	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции R
ДЭАЭдиС	50,0 – 500,0	$C = 0,011 \cdot R - 0,413$	0,9978
МФК	5,0 – 500,0	$C = 0,000064 \cdot R - 0,000108$	0,9979
иПрМФК	1,0 – 75,0	$C = 7428,9 \cdot R + 1466,2$	0,9995
диПрМФ	2,5 – 50,0	$C = 0,049 \cdot R + 0,051$	0,9944
иПр-иБМФ	2,5 – 100,0	$C = 0,012 \cdot R + 0,008$	0,9982
иБМФК	1,0 – 75,0	$C = 17178 \cdot R + 2605$	0,9984
диБМФ	3,8 – 100,0	$C = 0,0188 \cdot R + 0,0288$	0,9986
ПМФК	10,0 – 500,0	$C = 0,0013 \cdot R - 0,0140$	0,9959
иБ-ПМФ	25,0 – 500,0	$C = 0,0008 \cdot R + 0,0029$	0,9979
дПМФ	37,5 – 500,0	$C = 0,0015 \cdot R - 0,0478$	0,9980
ДЭАЭМТФ	1,0 – 50,0	$C = 0,03243 \cdot R - 0,00077$	0,9996
VR	10,0 – 375,0	$C = 0,014 \cdot R + 0,086$	0,9988

Все материалы измельчали механическим способом до размера частиц 1 – 3 мм. В отдельные вials с завинчивающейся крышкой отбирали навески по 1 г каждого материала. Всего готовили по 3 образца каждого материала в серии. Образы кирпича, пластика ABS, и полипропилена были приготовлены в четырех сериях, бетона в трех, остальные в двух сериях.

Выбор растворителя для экстракции

Подготовка образцов к анализу включает экстракцию аналитов из матриц с последующими стадиями фильтрации, концентрирования и перерастворения в водном растворе с 0,1% муравьиной кислотой.

Для выбора оптимального экстрагента были приготовлены три отдельные серии образцов: по 3 навески кирпича, пластика ABS и полипропилена. К навескам добавляли смесь аналитов в ацетонитриле с концентрацией каждого аналита (кроме МФК) – 0,05 мкг/мл. Далее в виалы с образцами вносили по 0,01 мл рабочего раствора внутреннего стандарта и 4 мл экстрагента (ацетонитрила или метанола), тщательно перемешивали и подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 минут. Отбирали поверхностный слой и повторяли экстракцию. Объединенный экстракт пропускали через мембранный фильтр (пористость 0,45 мкм), затем концентрировали в токе азота до объема 100 мкл. К концентрату добавляли 200 мкл 0,1% водного раствора муравьиной кислоты. Полученную пробу анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций (MRM). Объем вводимой пробы – 0,005 мл.

Оценка матричного фактора

Для оценки матричного фактора использовали экстракты исследуемых материалов, полученные через 30 мин после нанесения чистого растворителя, не содержащего смеси аналитов. В каждый экстракт вносили аликвоту смеси аналитов таким образом, чтобы концентрация каждого аналита составляла 0,05 мкг/мл. Сравнение проводили с градуировочным раствором, содержащим аналиты в той же концентрации. По результатам ВЭЖХ-МС/МС анализа рассчитывали абсолютное (не нормализованное к внутреннему стандарту) значение матричного фактора по формуле (1).

$$MF = \frac{S_э}{S_{гр}} \times 100 \%, \quad (1)$$

где MF – матричный фактор, %; $S_э$ – площадь пика аналита в экстракте из пробы с матрицей; $S_{гр}$ – площадь пика аналита в градуировочном растворе. Все измерения проводились для концентрации аналитов 0,05 мкг/мл.

Оценка степени извлечения

Другая серия использовалась для оценки степени извлечения аналитов из материалов через 30 минут внесения модельной смеси. Кирпич, пластик ABS, полипропилен и бетон, для которых готовилась дополнительная серия, также анализировали через 48 часов после внесения модельной смеси.

Модельную смесь готовили разбавлением в ацетонитриле рабочих растворов аналитов до 0,05 мкг/мл. Чтобы оценить, существует ли деструкция маркеров до их конечного продукта - МФК, последнюю в модельную смесь не вносили.

В виалы с навесками строительных материалов вносили аликвоту (1 мл) модельной смеси. Виалы оставляли в вытяжном шкафу на 30 минут и 48 часов. Непосредственно перед экстракцией в виалы с образцами вносили 0,01 мл рабочего раствора внутреннего стандарта.

Экстракцию проводили аналогично описанной выше процедуре.

Определение степеней извлечения аналитов из различных матриц рассчитывали по формуле (2).

$$R = \frac{AR_{пр}}{AR_{гр}} \times 100 \%, \quad (2)$$

где R – степень извлечения, %, $AR_{пр}$ – отношение площадей пиков аналита к внутреннему стандарту в пробе, приготовленной по процедуре, $AR_{гр}$ – отношение площадей пиков аналита к внутреннему стандарту в градуировочном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До выполнения оценки матричных факторов и степеней извлечения были рассмотрены два экстрагента – метанол и ацетонитрил. Данные растворители имеют широкое применение в ВЭЖХ-МС/МС ввиду их наиболее близкой к воде полярности, а также относительно высокой элюирующей силе, обусловленной способностью элюента вступать в межмолекулярные взаимодействия с компонентами системы, способствующие десорбции разделяемых соединений. Метанол и ацетонитрил наиболее часто используются в составе элюирующих смесей при проведении ВЭЖХ-МС/МС анализа. Степени извлечения аналитов из разных материалов представлены на рисунках 1 – 4.

Из приведенных данных следует, что оптимальным экстрагентом является метанол. Однако это касается кратковременного взаимодействия метанола с кислыми эфирами МФК. При растворении их в метаноле и долгосрочном хранении возможно метилирование гидроксильных групп, и, как следствие, дегградация. В связи с этим растворы, предназначенные для длительного хранения, готовили в ацетонитриле.

В настоящее время одной из серьезных проблем ВЭЖХ-МС с электрораспылительной ионизацией является влияние матричного фактора на результат анализа. Это актуально для объектов как биогенного, так и абиогенного происхождения. При проведении данного исследования использовались вещества с различными физико-химическими свойствами (сульфиды, неполярные полные эфиры и полярные моно-эфиры МФК), что требовало унифицирования пробоподготовки. Наиболее оптимальным для всех аналитов выбран прямой подход, заключающийся в экстракции и концентрировании соединений.

Для нивелирования матричного фактора количественную оценку проводили методом внутреннего стандарта, в рамках которого в исследуемый образец вносили вещество, заведомо отсутствующее в исследуемых матрицах, но максимально близкое аналитам по физико-химическим характеристикам. После проведения анализа и обработки хроматограмм определяли отношения площадей пиков целевых аналитов к площади пика внутреннего стандарта в испытуемом и стандартном растворах. Результаты представлены в таблице 4. Стоит отметить, что ввиду значимых различий в физико-химических свойствах аналитов, выбор внутреннего стандарта неизбежно является компромиссным.

Из приведенных в таблице 4 данных следует, что параоксон отвечает требованиям, предъявляемым к внутренним стандартам, так как для 7-ми из 8-ми анализируемых объектов матричный фактор для него лежит в диапазоне 85-100%, что свидетельствует о его незначительном влиянии на сигнал параоксона. Ни в одной из проб не была обнаружена МФК, что подтверждает стабильность аналитов в процессе анализа. Анализируя данные таблицы 4, можно отметить, что максимальное подавление сигнала матрицей практически для всех аналитов наблюдается при анализе металла и резины. При анализе кирпича, глазурованной плитки, полипропилена, бетона матричные влияния можно оценить как незначительные для большинства аналитов.

Оценка степеней извлечения аналитов из таких объектов как кирпич, пластик, полипропилен и бетон проводилась в двух временных точках ввиду их наиболее частого использования в качестве строительных материалов. Для плитки глазурованной, резины, металла и силикона взято по одной временной точке при оценке степеней извлечения маркеров ФОВ.

Крайне низкие степени извлечения можно наблюдать для всех аналитов при экстракции из измельченных металлических изделий, что в данном случае может быть связано со способностью алкилфосфонатов связываться металлами, в частности, железом и цинком [7,8]. Существенное снижение (в 2 – 3 раза) эффективности демонстрируют все диэфиры МФК при извлечении из кирпича, пластика ABS, полипропилена через 48 часов после нанесения. В бетоне через 48 часов происходит необратимая сорбция, либо деструкция всех исследуемых веществ. Особое внимание привлекает факт обнаружения наиболее токсичного продукта гидролиза VR, ДЭАЭМФТ, образующегося при гидролизе VR в области нейтральных и слабощелочных pH: от 6 до 10. Данное обстоятельство можно объяснить, как накоплением ДЭАЭМФТ за счет деструкции VR, так и его неполной сорбцией бетоном. Степени извлечения маркеров ФОВ из различных материалов наглядно представлены на рисунках 1 – 4.

Таблица 4. Матричные факторы (\pm СКО, %) исследованных материалов (без нормализации по внутреннему стандарту) для маркеров конверсии фосфорорганических отравляющих веществ.

Table 4. Matrix factors (\pm SD, %) of the studied materials (without normalization to the internal standard) for organophosphorus toxic substances conversion markers.

Материал	иПрМФК	иБМФК	ПМФК	диПрМФ	иПр-иБМФ	ДЭАЭМТФ	диБМФ	иБПМФ	ДЭАЭдис	дПМФ	VR	POX
Кирпич	54 \pm 6	57 \pm 1	114 \pm 17	73 \pm 2	93 \pm 5	83 \pm 3	80 \pm 2	101 \pm 10	16 \pm 1	54 \pm 2	85 \pm 4	96 \pm 4
Пластик ABS	78 \pm 9	58 \pm 5	73 \pm 8	69 \pm 5	75 \pm 3	79 \pm 3	81 \pm 1	60 \pm 1	100 \pm 23	96 \pm 10	86 \pm 2	92 \pm 3
Полипропилен	82 \pm 3	108 \pm 12	43 \pm 3	94 \pm 13	102 \pm 3	105 \pm 1	101 \pm 3	94 \pm 9	89 \pm 8	102 \pm 15	102 \pm 11	100 \pm 5
Бетон	80 \pm 6	96 \pm 6	47 \pm 5	81 \pm 15	85 \pm 15	92 \pm 11	54 \pm 2	90 \pm 4	3 \pm 1	84 \pm 20	53 \pm 3	97 \pm 1
Плитка глазурованная	70 \pm 2	57 \pm 9	31 \pm 2	93 \pm 14	92 \pm 10	97 \pm 9	61 \pm 2	57 \pm 10	20 \pm 2	51 \pm 14	60 \pm 4	96 \pm 5
Резина	10 \pm 1	21 \pm 4	25 \pm 5	5 \pm 1	9 \pm 1	6 \pm 1	8 \pm 1	40 \pm 4	20 \pm 1	25 \pm 1	15 \pm 1	22 \pm 2
Металл	3 \pm 1	3 \pm 1	14 \pm 2	2 \pm 1	3 \pm 1	14 \pm 1	2 \pm 1	15 \pm 7	н/о	7 \pm 1	3 \pm 1	85 \pm 3
Силикон	70 \pm 18	79 \pm 25	46 \pm 10	3 \pm 1	10 \pm 3	7 \pm 1	11 \pm 3	26 \pm 4	47 \pm 12	96 \pm 8	37 \pm 6	95 \pm 5

ОЦЕНКА УРОВНЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ

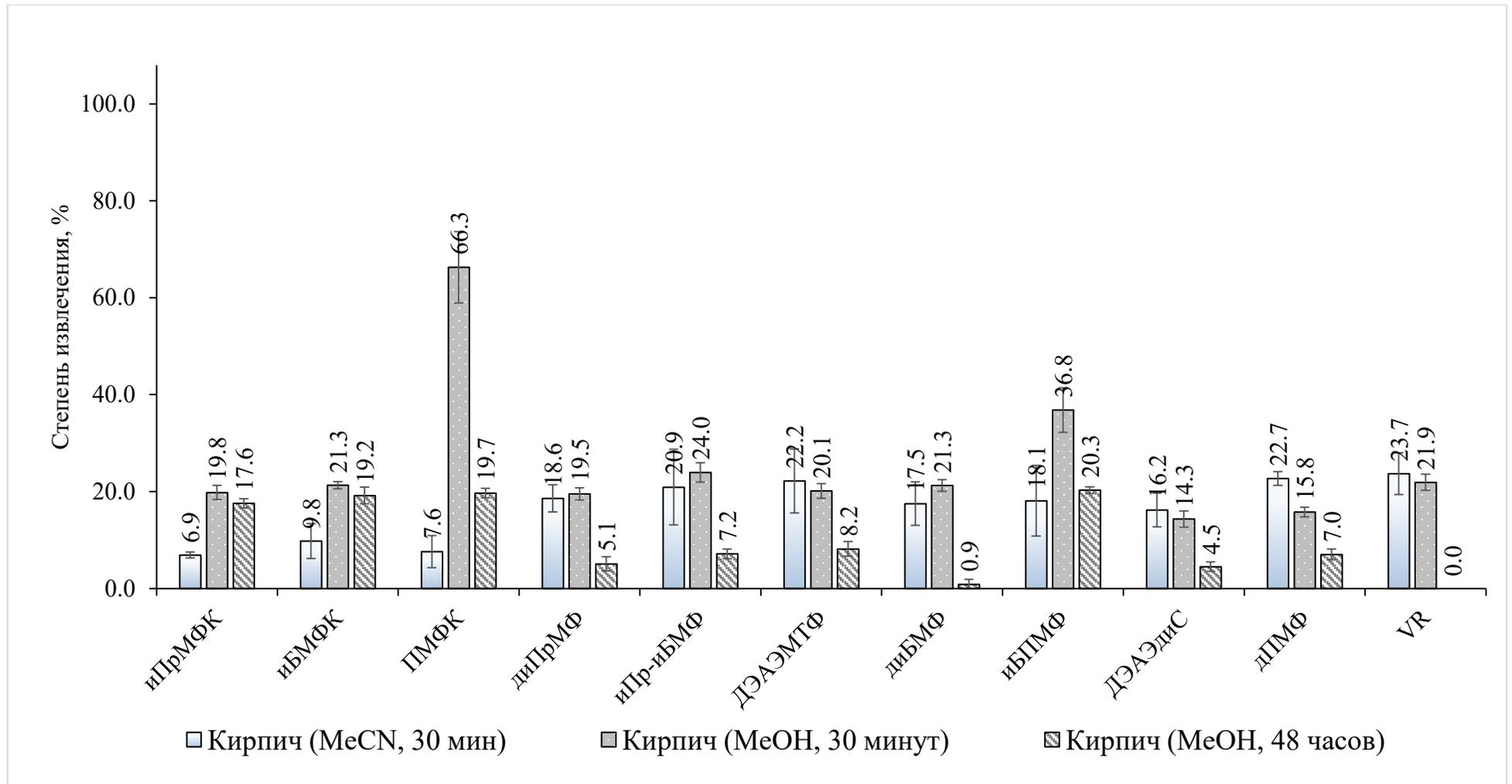


Рис. 1. Степени извлечения маркеров фосфорорганических отравляющих веществ из кирпича.

Fig. 1. Organophosphorus toxic substances recovery rates from bricks.

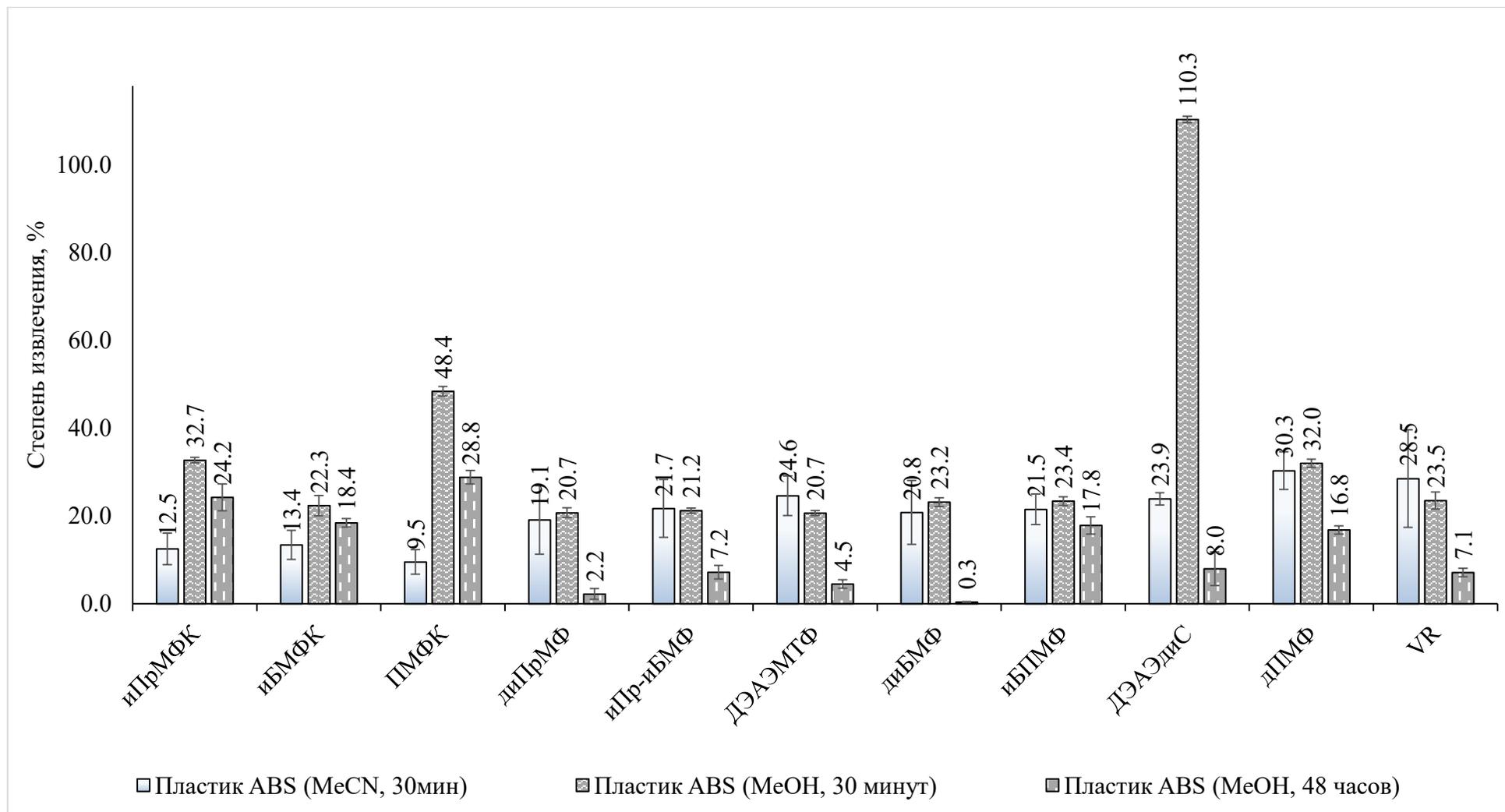


Рис. 2. Степени извлечения маркеров фосфорорганических отравляющих веществ из пластика ABS.

Fig. 2. Organophosphorus toxic substances recovery rates from ABS plastic.

ОЦЕНКА УРОВНЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ

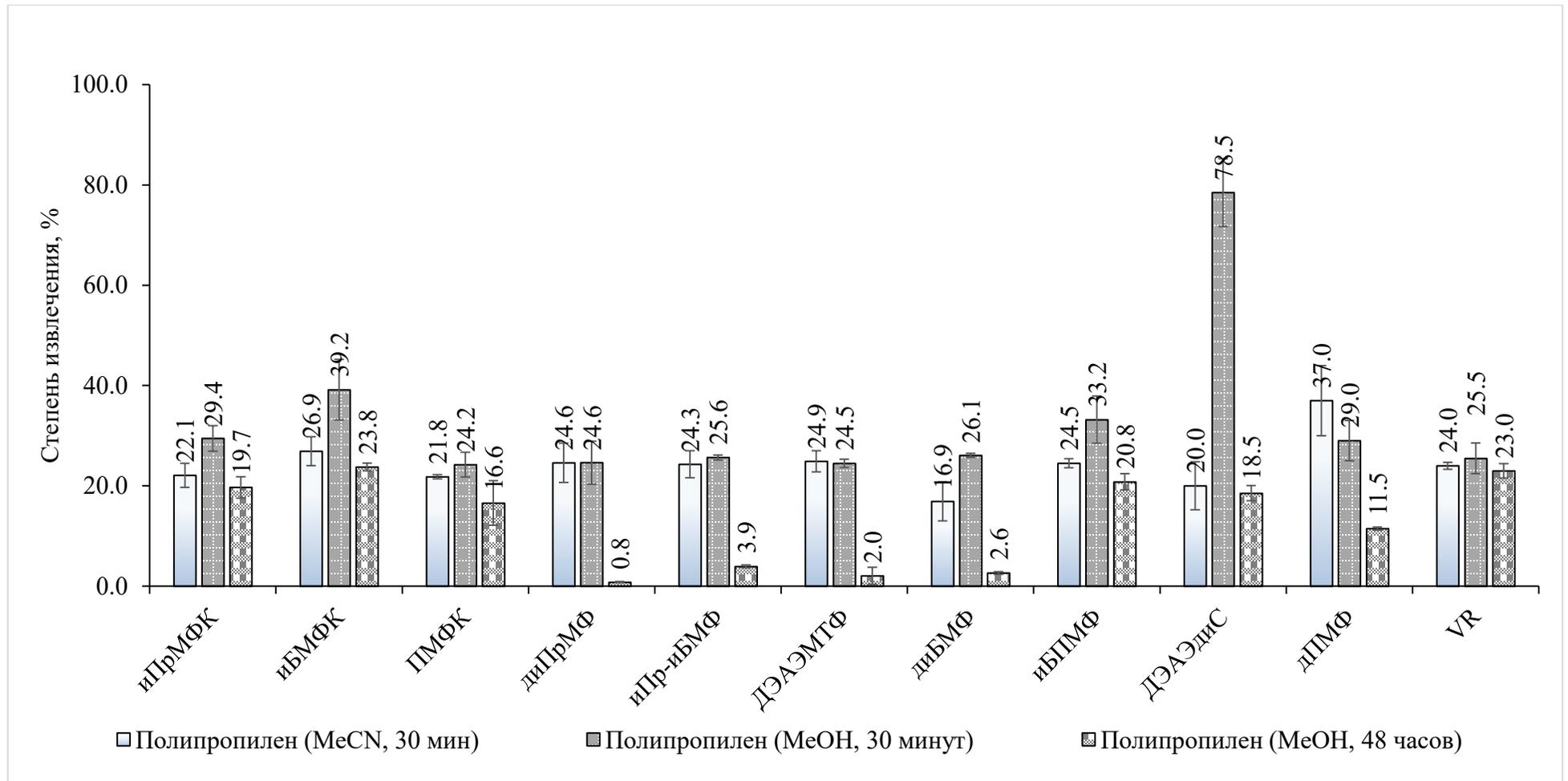


Рис. 3. Степени извлечения маркеров фосфорорганических отравляющих веществ из полипропилена.

Fig. 3. Organophosphorus toxic substances recovery rates from polypropylene.

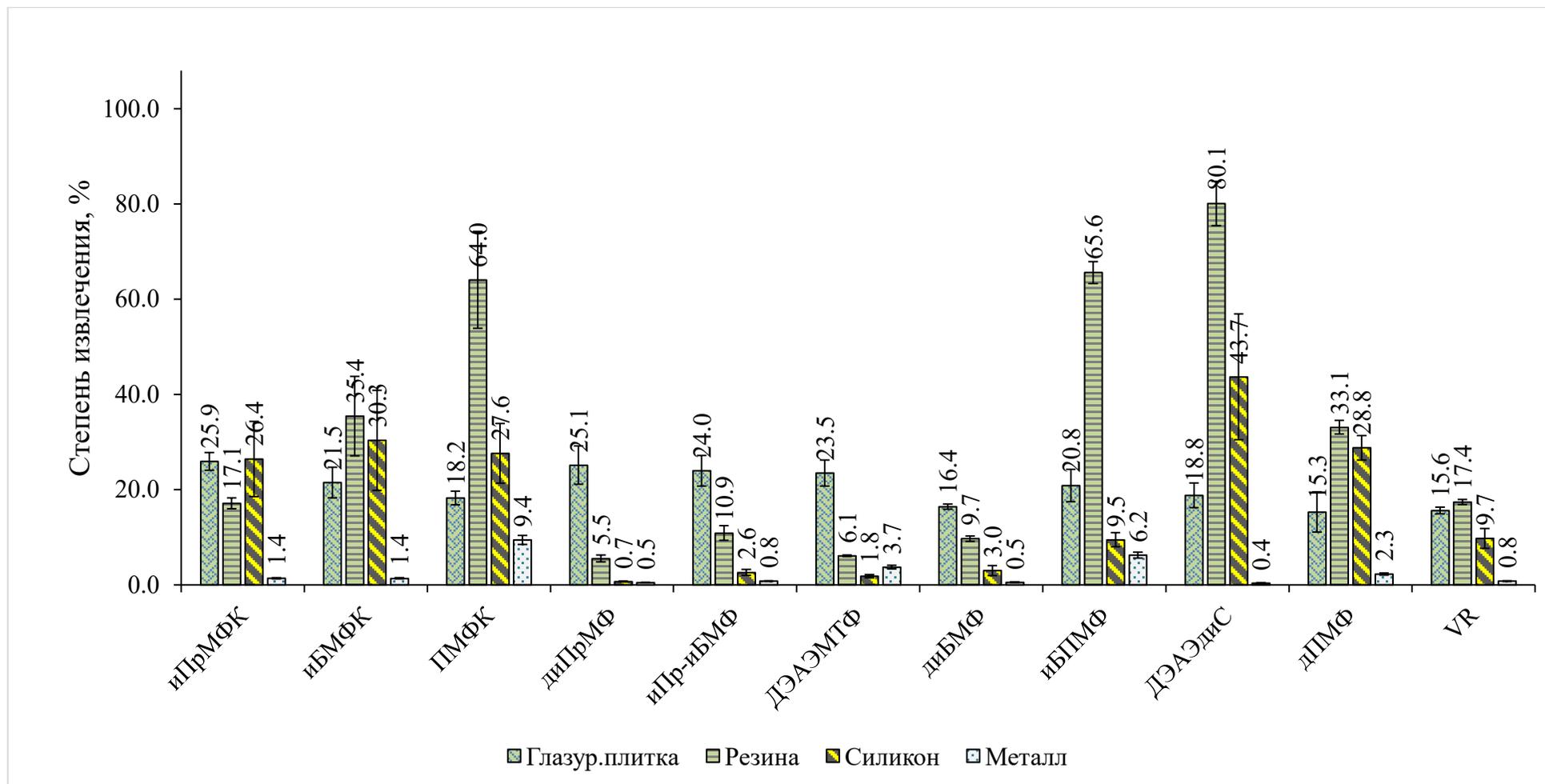


Рис. 4. Степени извлечения маркеров фосфорорганических отравляющих веществ из разных материалов через 30 минут после нанесения
Fig. 4. Organophosphorus toxic substances recovery rates from different materials (30 minutes after application)

ОЦЕНКА УРОВНЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ

Таким образом, в представленной работе обобщен и расширен перечень определяемых в сложных матрицах аналитов по сравнению с имеющимися данными. Пределы обнаружения (таблица 6) пересчитаны на кг образца путем пересчета результатов, полученных на 1 г строительного материала, отобранного на анализ.

Таблица 6. Пределы обнаружения маркеров конверсии фосфорорганических отравляющих веществ (соотношение сигнал – шум 5:1).

Table 6. Detection limits of organophosphorus toxic substances conversion markers (signal-to-noise ratio 5:1).

Маркер контаминации	Предел обнаружения	
	Водный раствор, нг/мл	Твердые образцы, мг/кг
ДЭАЭдиС	0,2	0,20
МФК	0,5	0,50
иПрМФК	0,5	0,50
диПрМФ	1,0	1,0
иПр-иБМФ	1,0	1,0
иБМФК	0,5	0,5
диБМФ	0,5	0,5
ПМФК	1,0	1,0
иБ-ПМФ	2,5	2,5
дПМФ	2,5	2,5
ДЭАЭМТФ	0,05	0,05
VR	0,05	0,05

Как следует из таблицы 6, минимальные пределы обнаружения достигались для токсичных соединений ДЭАЭМТФ и VR. Однако этого недостаточно для их определения на уровне порога токсического действия.

Для определения ДЭАЭМТФ и VR использовался метод ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения в соответствии с аттестованной методикой [6]. Дальнейшее подтверждение проводят с применением комплекса ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения, включающего жидкостный хроматограф UltiMate 3000 (Thermo, США) с масс-селективным детектором ThermoScientific Q-ERactive с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении. Анализ осуществляют в условиях, идентичных описанным в данной работе для комплекса Shimadzu.

На целевой анализ в технике ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения направляют преимущественно те пробы, в которых достоверно установлено

присутствие ДЭАЭдиС, МФК, и БМФК, диБМФ. Наличие этих маркеров указывает на загрязнение объектов VR в прошлом при уничтожении ФОВ. Как правило, в ретроспективном анализе маркеры могут присутствовать в концентрациях, на несколько порядков превышающих концентрации ДЭАЭМТФ и VR вследствие деградации последних во времени. При детектировании в пробах высокого (на несколько порядков превышающего пределы обнаружения) содержания маркеров конверсии ФОВ существует вероятность определения в образцах самих ДЭАЭМТФ и VR.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика может быть использована для быстрого скрининга различных материалов в целях ретроспективного установления факта их контаминации фосфорорганическими токсичными химикатами. При этом высокая производительность (до 600 образцов в месяц) достигается за счет экспрессности анализа при оснащении лаборатории двумя приборными комплексами ВЭЖХ-МС/МС.

Установлено, что на сигнал параоксона, используемого в качестве внутреннего стандарта, исследованные матрицы оказывают незначительное влияние. Пределы обнаружения изученных стабильных маркеров для ретроспективного установления загрязнения материалов фосфорорганическими токсичными химикатами составляют 0,05 – 2,5 мг/кг. При этом наиболее высокие (0,5 – 2,5 мг/кг) пределы обнаружения установлены для полных эфиров метилфосфоновой кислоты. Степень извлечения большинства изученных маркеров загрязнения фосфорорганическими отравляющими веществами из кирпича, пластика ABS, полипропилена и бетона через 30 мин после нанесения в среднем составляет 20 – 30%, но резко снижается через 48 ч после нанесения. Хуже всего маркеры контаминации фосфорорганическими отравляющими веществами извлекаются из металлических изделий и резины.

В случае обнаружения маркеров конверсии VR предусмотрено его количественное определение по разработанной нами и аттестованной методике измерений VR и токсичного продукта его гидролиза S-[(2-диэтиламино)этил] метилфосфонотиоата в смывах и твердых образцах (№ ФР.1.31.2020.36539). Описанный подход был применен при санитарно-химическом обследовании бывших объектов по уничтожению химического оружия «Марадыковский», «Леонидовка», «Щучье» на этапе их подготовки к перепрофилированию. Предложенная методика может быть применена также в рамках верификационной деятельности в соответствии с Конвенцией о запрещении химического оружия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Васильев И.А., Швыряев Б.В., Либерман Б.М., Шелученко В.В., Петрунин В.А., Горский В.Г. (1995). Кинетика и механизм взаимодействия зарина с моноэтаноломином и математическое моделирование реакторного узла детоксикации. *Рос. хим. журнал*, 39(4), 10–15.
2. Демидюк В.В., Калугин Г.Д., Петрунин В.А., Шелученко В.В. (1997). *Уничтожить химическое оружие – безопасно. Современная российская двухстадийная технология безопасного, надежного и экологически чистого уничтожения химического оружия*. М.: Курган, М.: ГосНИИОХТ С. 27.
3. Демидюк В.В., Шалганова И.В., Широков А.Ю. (1998). *Эколого-гигиеническая характеристика российской двухстадийной технологии химической детоксикации зарина, зомана, Ви-газов (предварительное сообщение)*. М., СПб: Рос. зелен. крест. С. 30.
4. Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Кузнецова Т.А., Радиллов А.С., Пшеничная Г.В. (2002). Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии. *Рос. хим. журнал*, 46(6), 82–91.
5. Munro, N.B., Talmage, S.S., Griffin, G.D., Waters, L.C., Watson, A.P., King, J.F., & Hauschild, V. (1999). The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products. *Environmental Health Perspectives*, 107(12), 933–974. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107933>
6. Савельева Е.И., Ленинский М.А., Васильева И.А., Каракашев Г.В., Самченко Н.А. (2021). Определение следовых количеств О-изобутил-S-[(2-диэтиламино)этил] метилфосфонотиоата и токсичного продукта его гидролиза методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием. *Аналитика и контроль*. 25(3), 43. <https://dx.doi.org/10.15826/analitika.2020.25.1.005>
7. Gharbi, K., Salles, F., Mathieu, P., Amiens, C., Collière, V., Coppel, Y., & Ciuculescu-Pradines, D. (2017). Alkyl phosphonic acid-based ligands as tools for converting hydrophobic iron nanoparticles into water soluble iron–iron oxide core–shell nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 41(20), 11898–11905. <https://doi.org/10.1039/c7nj02482g>
8. Mohamed, M. M.A. & El-Sherif, A.A. (2010). Complex Formation Equilibria Between Zinc(II), Nitrilo-tris (Methyl Phosphonic Acid) and Some Bio-relevant Ligands. The Kinetics and Mechanism for Zinc(II) Ion Promoted Hydrolysis of Glycine Methyl Ester. *Journal of Solution Chemistry*, 39(5), 639–653. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9535-8>

References

1. Vasiliev, I.A., Shvyriev, B.V., Liberman, B.M, Shelushenko, V.V., Petrunin, V.A., Gorsky, V.G. (1995). Kinetics and mechanism of interaction of sarin with monoethanolamine and mathematical modeling of the detoxification reactor unit. *Ross. Chim. J.* 39(4), 10–15. (in Russ.).
2. Demiduk, V.V., Kalugin, G.D., Petrunin, V.A., Shelushenko, V.V. (1997). *To destroy chemical weapons safely. Modern Russian two-stage technology for the safe, reliable and environmentally friendly destruction of chemical weapons*. М.: GosNIIOHT. P. 27. (in Russ.).
3. Demiduk, V.V., Shalганova, I.V., Shirokov, A.U. (1998). *Ecological and hygienic characteristics of the Russian two-stage technology of chemical detoxification of sarin, soman, and V-gases (preliminary announcement)*. М., SPb.: Green cross Russia. 30. (in Russ.).
4. Savelieva, E.I., Zenkevich, I.G., Kuznetsova, T.A., Radilov, A.S, Pshenichnaya, G.V. (2002). Investigation of the transformation products of organophosphorus toxic substances by gas chromatography – mass spectrometry. *Ross. Chim. J.*, 46(6) 82–91. (in Russ.).
5. Munro, N.B., Talmage, S.S., Griffin, G.D., Waters, L.C., Watson, A.P., King, J.F., Hauschild, V. (1999). The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products. *Environmental Health Perspectives*, 107(12), 933–974. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107933>

6. Savelieva, E.I., Leninskii, M.A., Vasilieva, I.A. Karakashev, G.V., Samchenko, N.A. (2021). Determination of O-isobutyl-S-[(2-diethylamino)ethyl]-methyl phosphonothioate and the hydrolysis toxic product traces by liquid chromatography-tandem mass-spectrometry. *Analytics and Control*. 25(3), 43 (in Russ.). <https://dx.doi.org/10.15826/analitika.2020.25.1.005>
7. Gharbi, K., Salles, F., Mathieu, P., Amiens, C., Collière, V., Coppel, Y., Ciuculescu-Pradines, D. (2017). Alkyl phosphonic acid-based ligands as tools for converting hydrophobic iron nanoparticles into water soluble iron–iron oxide core–shell nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 41(20), 11898–11905. <https://doi.org/10.1039/c7nj02482g>
8. Mohamed, M. M.A., & El-Sherif, A.A. (2010). Complex Formation Equilibria Between Zinc(II), Nitrilo-tris(Methyl Phosphonic Acid) and Some Bio-relevant Ligands. The Kinetics and Mechanism for Zinc (II) Ion Promoted Hydrolysis of Glycine Methyl Ester. *Journal of Solution Chemistry*. 39(5), 639–653. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9535-8>



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 613.2

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19012

Определение бис-(2-этилгексил)фталата в пищевой продукции общего назначения и для питания детей раннего возраста

Т.С. Уланова¹, Т.Д. Карнажицкая¹, А.С. Зорина¹✉

¹Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», Пермь, Россия, e-mail: zorina@fcrisk.ru

Поступила в редакцию: 08.04.2021; после доработки: 30.04.2021 г. принята в печать: 03.05.2021

Аннотация – Представлены результаты анализа бис-(2-этилгексил)фталата в продуктах общего назначения (соковой продукции, молоке) и пищевых продуктах для детского питания (сухих молочных и безмолочных кашах, сухих адаптированных молочных смесях и напитках). Исследования содержания бис-(2-этилгексил)фталата в пищевой продукции проводились методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детекторами. В результате исследований обнаружено присутствие бис-(2-этилгексил)фталата в 70% проб в продуктах общего назначения в диапазоне 0,01 – 5,84 мг/дм³ и в 60% проб в продуктах для питания детей раннего возраста в диапазоне концентраций 0,23 – 8,74 мг/кг. Показано, что в продуктах для питания детей раннего возраста бис-(2-этилгексил)фталат обнаруживается в наибольших концентрациях, хотя встречается реже, чем в пробах продуктов общего назначения. Кроме бис-(2-этилгексил)фталата во всех пробах были обнаружены также другие фталаты. Полученные результаты подтверждают необходимость мониторинга содержания не только бис-(2-этилгексил)фталата, но и других фталатов в продуктах питания разных категорий, а также необходимость установления гигиенических нормативов содержания фталатов в пищевой продукции.

Ключевые слова: продукты питания, детское питание, ДЭГФ, жидкостная хроматография.

Indication and identification of hazardous substances

UDC 613.2

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19012

Determination of bis-(2-ethylhexyl) phthalate in general purpose food products and food products for nutrition of infant

Tatiana S. Ulanova¹, Tatiana D. Karnazhitskaia¹, Anastasia S. Zorina¹✉

¹FBSI “Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies” Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, Perm, Russia, e-mail: zorina@fcrisk.ru

Received: April 8, 2021; after revision: April 30, 2021; accepted: May 3, 2021

Abstract – In this study, the results of the bis-(2-ethylhexyl) phthalate analysis in general purpose food products (juices, milk) and infant food (dry milk and dairy-free porridges, dry infant formula and milk drinks) are presented. Studies of the content of bis-(2-ethylhexyl) phthalate in food products were carried out by the method of high-performance liquid chromatography with diode-matrix and mass-spectrometric detectors. As a result of the studies, the presence of bis-(2-ethylhexyl) phthalate was detected in 70% of samples in general purpose food products in the range of 0,01–5,84 mg/dm³ and in 60% of samples in infant food in the concentration range of 0.23–8.74 mg/kg. It has been shown that bis-(2-ethylhexyl) phthalate is found in the highest concentrations in infant food, although it is less common than in samples of general purpose food products. In addition to bis-(2-ethylhexyl) phthalate, other phthalates were also found in all samples. Thus, the results obtained confirm the urgent need to monitor the content of not only bis-(2-ethylhexyl) phthalate, but also other phthalates in food products of various categories as well as the need to establish hygienic standards for the content of phthalates in food products.

Keywords: food, infant food, DEHP, liquid chromatography.

ВВЕДЕНИЕ

Бис-(2-этилгексил)фталат или ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ) – это диэфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (ортофталевой кислоты), который является стойким органическим загрязнителем среды обитания человека. ДЭГФ – наиболее распространенный в окружающей среде представитель группы фталатов, который ограничен (в концентрации выше 0,1%) в ряде европейских стран к применению в детских игрушках и товарах для детей, упаковке лекарственных препаратов, медицинских устройствах, материалах и изделиях, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. В производстве полимерных материалов ДЭГФ постепенно заменяется на диизононилфталат и диизодецилфталат, безопасность которых недостаточно изучена и их применение находится под вопросом [1, 2, 3]. ДЭГФ используется в качестве пластифицирующей добавки в пластмассовые изделия для придания им гибкости и долговечности. В связи с этим ДЭГФ обнаруживается в изделиях различного назначения: в медицинских изделиях, средствах личной гигиены и косметических средствах, полиграфических красках, игрушках, строительных материалах, упаковочном материале для пищевых продуктов [4, 5, 6]. ДЭГФ не связан ковалентно с полимерной матрицей пластика и может мигрировать в окружающую среду в зависимости от изменений pH, температуры и других физических свойств среды [4, 5, 7]. Являясь жирорастворимым веществом, ДЭГФ хорошо мигрирует из упаковочного материала в жиросодержащие продукты, например, в молоко и молочные продукты, масла и жиры различного происхождения, мясные и рыбные продукты и т.п. [1, 8–11].

Исследование токсических свойств ДЭГФ показало, что соединение является эндокринным дизраптором, нарушает секрецию гормонов эндокринными железами, приводит к нарушению обмена веществ, вызывает аллергические реакции, заболевания печени, почек, легких и репродуктивных органов [12–22]. При пренатальном воздействии негативно сказывается на психическом, моторном и поведенческом развитии детей [19]. Международное

агентство по изучению рака (IARC) оценивает ди(2-этилгексил)фталат как «возможный канцероген человека» (Группа 2B) [12].

Основным источником воздействия фталатов на человека являются пищевые продукты и питьевая вода, упакованные в пластиковую тару [6, 7, 23]. Согласно литературным данным ДЭГФ, наряду с дибутилфталатом, является приоритетным загрязнителем продуктов питания [24, 25]. Примерно 98% от общего потребления ДЭГФ у взрослого населения поступает пероральным путем [7, 25, 26]. Актуальным является вопрос изучения содержания фталатов в пищевой продукции для детского питания, в том числе в молоке, кашах и адаптированных смесях [1].

Наиболее вероятным путем поступления ДЭГФ в розничные продукты питания является его присутствие в различных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами на всех этапах производственного процесса (во время обработки, хранения, транспортировки и приготовления), а также в пищевом сырье [5, 6, 24, 27]. Ряд авторов считают, что загрязнение фталатами продуктов питания больше связано с загрязнением на этапах производства, чем с миграцией из упаковки [1, 2].

Для оценки риска воздействия бис-(2-этилгексил)фталата на состояние здоровья и принятия регулирующих мер необходимо контролировать содержание данного соединения в продуктах питания.

Практически все исследователи отмечают, что анализ фталатов затруднен в связи с их повсеместным присутствием. Фталаты обнаружены в воздухе лабораторий, не оснащенных системой фильтрации приточного воздуха, присутствуют в материалах, оборудовании, реактивах, органических растворителях и т.д. [1]. В связи с этим при проведении анализа фталатов, в том числе ДЭГФ, особое внимание следует уделять устранению факторов, влияющих на вторичное загрязнение исследуемых образцов. Следует также проводить анализ холостых проб одновременно с образцами пищевой продукции для учета содержания фталатов, содержащихся в реактивах, на стенках лабораторной посуды и мигрирующих в пробу из контактирующих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ ДЭГФ в присутствии ряда фталатов (C_1 - C_9) в пищевой продукции общего назначения (соковой продукции) и для питания детей раннего возраста (молочных и безмолочных кашах, адаптированных смесях и молочных напитках) проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с МС-детектором с тройным квадруполем LC/MS 6460 (Agilent Technologies, США). Ионизацию осуществляли электростатическим распылением (ESI) в режиме положительной полярности. Работа хроматографа с масс-спектрометрическим детектором и обработка данных осуществлялись на базе программы MassHunter Workstation Software.

Анализ ДЭГФ при совместном присутствии с другими фталатами (C_1 - C_8) в молоке проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодно-матричным детектором (ДМД) при длине волны 198 нм. Программное

обеспечение работы хроматографа с ДМД – ChemStations (Agilent Technologies, США).

Хроматографическое разделение ДЭГФ в присутствии других фталатов в образцах соковой продукции и молока проводили в обращено-фазном варианте ВЭЖХ на колонке Poroshell 120 EC C₁₈ длиной 100 мм и внутренним диаметром 2,1 мм, размер частиц 2,7 мкм в режиме градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды и увеличением скорости элюирования, начиная с 40-й минуты, с 0,1 мл/мин до 0,15 мл/мин. Температура термостата колонки при анализе соковой продукции 25°C, анализе молока – 40°C.

Хроматографическое разделение ДЭГФ при совместном присутствии с другими распространенными фталатами в молочных и безмолочных кашах, адаптированных смесях и молочных напитках проводили в обращено-фазном варианте ВЭЖХ на колонке Eclipse XDB-C18 длиной 100 мм и внутренним диаметром 2,1 мм, размер частиц 3,5 мкм в градиентном режиме элюирования смесью ацетонитрила и воды и уменьшением скорости элюирования, начиная с 15-й минуты, с 0,15 мл/мин до 0,1 мл/мин. Температура термостата колонки 40°C.

Подготовку проб соковой продукции к анализу проводили методом твердофазной экстракции (ТФЭ) с использованием универсальных картриджей Oasis HLB. Наносили на картридж после его конденционирования 10 см³ образца сока, промывали картридж 3 см³ 5% водного раствора ацетонитрила и извлекали ДЭГФ с картриджа 3 см³ ацетонитрила. Образцы соков, содержащих мякоть (растительные волокна фруктов и овощей) предварительно центрифугировали и отбирали для анализа надосадочный слой.

Извлечение ДЭГФ из проб молока проводили методом жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагента смеси растворителей метанола, гексана и изопропанола в объемном соотношении 1,5:2:0,1 с последующим центрифугированием, отделением и высушиванием экстракта, перерастворением экстракта в ацетонитриле и очисткой гексаном.

Извлечение фталатов из проб пищевой продукции для питания детей раннего возраста проводили способом жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагента смеси ацетонитрила с гексаном в объемном отношении 2:1 в присутствии хлорида натрия в качестве высаливателя. Экстракцию фталатов проводили на УЗ-бане при температуре 40°C в течение 20 минут. Пробу центрифугировали, после расслоения отбирали нижний слой (ацетонитрильный экстракт) для анализа.

Исследования содержания ДЭГФ в пищевой продукции проводились в соответствии с методическими указаниями [28] и стандартами организации (СТО) [29, 30] по определению массовых концентраций фталатов, в том числе ДЭГФ, в молоке, соковой продукции и пищевых продуктах для питания детей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детекторами (табл. 1).

Таблица 1. Диапазон измеряемых концентраций и погрешность измерения концентрации фталатов в пищевой продукции общего назначения и для питания детей раннего возраста
Table 1. The range of measured concentrations and the error in measurement of concentration of phthalates in general purpose food products and infant food

Наименование продукта	Диапазон определяемых концентраций	Относительная погрешность определения (при вероятности $P=0,95$) $\pm \delta, \%$	Методический документ
Молоко	0,01 – 4 мг/л	31	[28]
Соковая продукция	0,006 – 30 мг/дм ³	35	[29]
Адаптированные смеси	0,003 – 9 мг/кг	28	[30]
Молочные напитки			
Молочные каши	0,004 – 10 мг/кг	26	
Безмолочные каши	0,005 – 10 мг/кг		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Представлены результаты анализа ДЭГФ в пищевых продуктах общего назначения (фруктовые и овощные соки (n=10), питьевое молоко (n=10)) и пищевых продуктах для питания детей раннего возраста (молочные каши (n=8), безмолочные каши (n=3), адаптированные молочные смеси (n=9) и молочные напитки (n=5), все образцы в форме сухих смесей). Образцы пищевых продуктов для исследования приобретены в розничных магазинах методом случайной выборки.

В результате исследований обнаружено присутствие ДЭГФ в продуктах общего назначения в диапазоне концентраций 0,01 – 5,84 мг/дм³, в пищевых продуктах для питания детей раннего возраста в диапазоне концентраций 0,23 – 8,74 мг/кг за исключением безмолочных каш, в которых ДЭГФ не обнаружен.

Результаты анализа ди(2-этилгексил)фталата в соковой продукции и питьевом молоке представлены в таблице 2. Максимальные концентрации ДЭГФ в соковой продукции обнаружены в яблочно-персиковом нектаре с мякотью и мультифруктовом нектаре. Не установлено присутствие ДЭГФ в осветленном соке, напитке негазированном и морковно-персиково-яблочном нектаре (табл. 2).

В питьевом молоке жирностью 3,4 – 4,5% наблюдается самое высокое содержание ДЭГФ, среднее значение концентрации ДЭГФ в молоке жирностью 2,5% (n=8) составило (0,78±25) мг/дм³, в молоке жирностью 1% ДЭГФ не обнаружен. Прослеживается тенденция повышения концентрации ДЭГФ в пробах с увеличением жирности молока (табл. 2).

Таблица 2. Результаты анализа ДЭГФ в продуктах питания общего назначения**Table 2.** Results of the analysis of DEHP in general purpose food products

Концентрация ДЭГФ в пищевых продуктах общего назначения, мг/дм ³							
Соковая продукция				Питьевое молоко			
№ пробы		№ пробы		№ пробы		№ пробы	
1	0	6	0,23±0,08	1	0,01±0	6	1,44±0,45
2	5,84±2,04	7	0,14±0,05	2	0,09±0,03	7	2,20±0,68
3	3,61±1,26	8	0	3	0,05±0,02	8	1,58±0,49
4	0,33±0,12	9	0,33±0,12	4	0	9	0
5	0,23±0,08	10	0	5	3,12±0,97	10	0
Среднее значение	1,07±0,37			Среднее значение	0,85±0,26		

Примечание: **соковая продукция:** № 1 – яблочный осветленный сок, № 2 – яблочно-персиковый сок, № 3 – мультифруктовый нектар, № 4 – яблочно-вишневый сок, № 5 – томатный сок, № 6 – виноградный нектар, № 7 – мультифруктовый нектар, № 8 – напиток безалкогольный негазированный «Апельсин», № 9 – напиток сокодержащий «Лимон», № 10 – морковно-персиково-яблочный нектар; **питьевое молоко:** жирность проб № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 – 2,5 %; жирность пробы № 7 – 3,4-4,5 %; жирность пробы № 9 – 1,5 %

Результаты анализа ди(2-этилгексил)фталата в пищевой продукции для питания детей раннего возраста представлены в таблице 3. Максимальное загрязнение установлено для адаптированных молочных смесей, в которых ДЭГФ определен в 8 образцах из 9 проанализированных в диапазоне от 0,23 мг/кг до 2,06 мг/кг, средняя концентрация составила 1,12 мг/кг сухого веса. На втором месте по содержанию ДЭГФ находятся образцы молочных каш, где ДЭГФ обнаружен в 5 пробах из 8 в диапазоне 0,75-2,12 мг/кг сухого веса со средней концентрацией 0,90±0,23 мг/кг. В молочных напитках ДЭГФ обнаружен в двух образцах из пяти, причем для одного значения установлено максимальное содержание из всех проанализированных образцов пищевых продуктов для питания детей раннего возраста – 8,74 мг/кг сухого веса. В пробах безмолочных каш ДЭГФ не обнаружен.

Диапазон концентраций ДЭГФ, обнаруженных в проанализированных образцах, и частота обнаружения токсиканта в исследованных категориях продуктов представлены в таблице 4. По общему количеству проб, в которых обнаружен пластификатор ДЭГФ, лидируют сухие молочные смеси (88,9% проб) (табл. 4). В пробах продуктов питания общего назначения процент проб, содержащих ДЭГФ, составил 70%; среди продуктов для питания детей раннего возраста ДЭГФ обнаружен в 60% проб.

Таблица 3. Результаты анализа ДЭГФ в продуктах для питания детей раннего возраста**Table 3.** Results of the analysis of DEHP in infant food

Концентрация ДЭГФ в пищевых продуктах для питания детей раннего возраста, мг/кг (сухого продукта)					
Молочная каша				Безмолочная каша	
№ пробы		№ пробы		№ пробы	
1	0,75±0,20	6	0	1	0
2	1,14±0,30	7	1,71±0,44	2	0
3	1,49±0,39	8	2,12±0,55	3	0
4	0	9	-	4	-
5	0	10	-	5	-
Среднее значение	0,90±0,23			Среднее значение	0
Адаптированная молочная смесь				Молочный напиток	
№ пробы		№ пробы		№ пробы	
1	2,06±0,58	6	0,69±0,19	1	0
2	0	7	2,49±0,70	2	8,74±2,45
3	1,27±0,36	8	0,23±0,06	3	0
4	1,61±0,45	9	0,66±0,18	4	0
5	1,09±0,31	10	-	5	0,57±0,16
Среднее значение	1,12±0,31			Среднее значение	1,86±0,52

Примечание: **молочные каши:** № 1 – каша 3 злака (кукурузная, рисовая, пшеничная мука), № 2 – каша гречневая, № 3 – каша овсяная с грушей и бананом, № 4 – каша пшеничная с тыквой, № 5 – каша гречневая, № 6 – каша гречневая с черносливом, № 7 – каша 3 злака (кукурузная, рисовая, пшеничная мука) с фруктами (яблоко, банан, абрикос, лимон, малина, черная смородина), № 8 – каша кукурузно-рисовая с йогуртом и фруктами (яблоко, черника, малина, черная смородина); **безмолочные каши:** № 1 – каша 7 злаков (кукурузная, рисовая, пшеничная, гречневая, овсяная, ржаная, пшеничная мука), № 2 – каша 3 злака (рисовая, овсяная, кукурузная мука) с липой и ромашкой, № 3 – каша рисовая; Адаптированные молочные смеси: № 1, 2 – с рождения до 12 месяцев, № 3, 4, 6, 7, 8 – с рождения до 6 месяцев, № 5 – с 12 месяцев, № 9 – с 6 до 12 месяцев; Молочные напитки: № 1, 2, 3, 4 – с 12 месяцев, №5 – с 18 месяцев.

Таблица 4. Объединенные результаты анализа ДЭГФ в продуктах питания**Table 4.** Pooled results of analysis of DEHP in food

Наименование продукта	Диапазон обнаруженных концентраций ДЭГФ	Средняя концентрация ДЭГФ	Количество проб с наличием ДЭГФ, %
<i>Общего назначения:</i>		<i>мг/дм³</i>	
Соковая продукция (n=10)	0,14–5,84	1,07±0,30	70,0
Молоко (n=10)	0,01–3,12	0,74±0,21	70,0
<i>Детское питание:</i>		<i>мг/кг (сухого продукта)</i>	
Молочные смеси (n=9)	0,23–2,49	1,12±0,32	88,9
Молочные напитки (n=5)	0,57–8,74	1,86±0,53	40,0
Молочные каши (n=8)	0,75–2,12	0,90±0,26	62,5
Безмолочные каши (n=3)	0	0	0

Дети являются наиболее уязвимой группой, имеющей высокий риск для здоровья, поскольку еще не имеют сформированных эффективных механизмов детоксикации [4, 14, 26]. Именно поэтому особенно остро стоит вопрос о контроле качества продуктов для детского питания, особенно тех, которые являются основным, а иногда единственным продуктом питания детей, начиная с рождения.

В Российской Федерации нормативы содержания ДЭГФ в продуктах питания, кроме питьевой воды, не установлены. еферентная доза для ДЭГФ при хроническом пероральном поступлении составляет 0,02 мг/кг массы тела. Токсикологические расчеты показывают, что поступление фталатов, в том числе ДЭГФ, с продуктами питания не превышает предельный допустимый уровень, что свидетельствует о приемлемом риске здоровью населения [31]. Учитывая токсические свойства ДЭГФ и его присутствие в пищевых продуктах, актуальным вопросом остается оценка риска негативного воздействия при комплексном поступлении токсиканта с пищевыми продуктами, установление нормативов содержания ДЭГФ в продуктах для питания детей раннего возраста и общего назначения.

В проанализированных пробах пищевых продуктов наряду с ДЭГФ обнаружены еще 13 фталатов. В основном в образцах присутствовали 3-7 фталатов, реже до 10 фталатов. Самыми загрязненными пробами, содержащими по 10 из 14 исследованных фталатов, явились пробы соковой продукции (№3) и молока (№3).

В научной литературе представлены данные, подтверждающие достоверную корреляцию между уровнем содержания метаболитов фталатов в моче и отклонением в состоянии здоровья [12, 16, 18, 19, 22]. Вместе с тем отсутствуют прямые доказательства связи между содержанием фталатов в продуктах питания и здоровьем человека. Ряд авторов отмечает зависимость содержания монофталатов в моче от концентрации соответствующих фталатов в потребляемых продуктах питания [32, 33, 34]. Другими источниками поступления фталатов в организм человека могут служить воздух жилых помещений, домашняя пыль, питьевая вода, средства личной гигиены и т.д. В связи с этим необходимо расширение исследований, направленных на изучение содержания фталатов в продуктах питания, а также других источников поступления для оценки риска здоровью при комплексном поступлении фталатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что ДЭГФ присутствует в пробах всех исследованных категорий продуктов питания в диапазоне концентраций от 0,01 мг/дм³ до 8,74 мг/кг. В продуктах для питания детей раннего возраста ДЭГФ обнаруживается в больших концентрациях, чем в пробах продуктов общего назначения. Кроме ДЭГФ во всех пробах были обнаружены также другие фталаты. Полученные результаты подтверждают необходимость мониторинга содержания не только ДЭГФ, но и других фталатов в продуктах питания разных категорий, а также показывают

необходимость установления нормативов содержания ДЭГФ в пищевой продукции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Nerin, C., Canellas, E., Vera, P. (2018). *Plasticizer Migration Into Foods. In: Reference Module in Food Science.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.21392-9>.
2. Cirillo, T., Latini, G., Castaldi, M. A., Dipaola, L., Fasano, E., Esposito, F., Scognamiglio, G., Di Francesco, F., Cobellis, L. (2015). Exposure to Di-2-Ethylhexyl Phthalate, Di-N-Butyl Phthalate and Bisphenol A through Infant Formulas. *J. Agri. Food Chem*, 63(12), 3303–3310. <https://doi.org/10.1021/jf505563k>.
3. Luo, Q., Liu, Z., Yin, H., Dang, Z., Wu, P., Zhu, N., Lin, Z., Liu, Y. (2019). Global review of phthalates in edible oil: an emerging and nonnegligible exposure source to human. *Sci. Total Environ.*, 135369. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135369>.
4. Benjamin, S., Masaia, E., Kamimura, N., Takahashi, K., Anderson, R.C., Faisal, P. A. (2017) Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *J. Hazard. Mater.*, 340, 360–383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.036>.
5. Tsatsakis, A.M., Katsikantami, I., Kalantzi, O.-I., Sevim, Ç., Tsarouhas, K., Sarigiannis, D., Tzatzarakis, M.N., Rizos, A. K. (2018). *Phthalates: Exposure and Health Effects. In: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.11434-4>.
6. Van Holderbeke, M., Geerts, L., Vanermen, G., Servaes, K., Sioen, I., De Henauw, S., Fierens, T. (2014). Determination of contamination pathways of phthalates in food products sold on the Belgian market. *Environ. Res.*, 134, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.08.012>.
7. Gao, D., Li, Z., Wang, H., & Liang, H. (2018). An overview of phthalate acid ester pollution in China over the last decade: Environmental occurrence and human exposure. *Sci. Total Environ.*, 645, 1400–1409. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.093>.
8. Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., Lacorte S. (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control*, 27(1), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.03.005>.
9. Barp, L., Purcaro, G., Franchina, F.A., Zoccali, M., Sciarrone, D., Tranchida, P.Q., Mondello, L. (2015). Determination of phthalate esters in vegetable oils using direct immersion solid-phase microextraction and fast gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 887, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.039>.
10. Guo, Z., Wang, S., Wei, D., Wang, M., Zhang, H., Gai, P., Duan, J. (2010). Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Meat sci.*, 84 (3), 484–490. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2009.10.002>.
11. Startin, J., Sharman, M., Rose, M., Parker, I., Mercer, A., Castle, L., Gilbert, J. (1987). Migration from plasticized films into foods. 1. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films during home-use and microwave cooking. *Food Addit. Contam.*, 4, 385–398. <https://doi.org/10.1080/02652038709373647>.
12. Grosse, Y., Baan, R., Secretan-Laubay, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Islami, F., Galichet, L., Straif, K., WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group (2011). Carcinogenicity of chemicals in industrial and consumer

- products, food contaminants and flavourings, and water chlorination byproducts. *Lancet Oncol.*, 12(4), 328–329. [https://doi:10.1016/s1470-2045\(11\)70088-2](https://doi:10.1016/s1470-2045(11)70088-2).
13. Knez, J. (2013). Endocrine-disrupting chemicals and male reproductive health. *Reprod. BioMed. Online*, 26(5), 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.rbmo.2013.02.005>.
 14. Mankidy, R., Wiseman, S., Ma, H., Giesy, J. P. (2013). Biological impact of phthalates. *Toxicology Letters*, 217(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.11.025>.
 15. Bernard, L., Décaudin, B., Lecoœur, M., Richard, D., Bourdeaux, D., Cueff, R., & Sautou, V. (2014). Analytical methods for the determination of DEHP plasticizer alternatives present in medical devices: A review. *Talanta*, 129, 39–54. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.069>.
 16. Lovekamp-Swan, T., & Davis, B.J. (2002). Mechanisms of Phthalate Ester Toxicity in the Female Reproductive System. *Environ. Health. Perspect.*, 111(2), 139–145. <https://doi.org/10.1289/ehp.5658>.
 17. Иванов А.В., Давлетова Н.Х., Тафеева Е.А. Анализ современных представлений о миграции полимерных веществ из упаковки в питьевую воду при хранении и влиянии их на живые организмы// Гигиена и санитария. – 2013. – №2. – С. 25–29.
 18. Gómez-Hens, A., Aguilar-Caballos, M. (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *TrAC Trends Analyt Chem*, 22(11), 847–857. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01201-9](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01201-9).
 19. Lyche, J.L. (2017). *Phthalates*. In: *Reproductive and Developmental Toxicology*. KY.: Breathitt Veterinary Center, Murray State University, Hopkinsville (pp. 637-655). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00044-5>.
 20. Cobellis, L., Latini, G., De Felice, C., Razzi, S., Paris, I., Ruggieri, F., Mazzeo, P., Petraglia F. (2003). High plasma concentrations of di-(2-ethylhexyl)-phthalate in women with endometriosis. *Hum. Reprod.*, 18(7), 1512–1515. <https://doi.org/10.1093/humrep/deg254>.
 21. Latini, G., Del Vecchio, A., Massaro, M., Verrotti, A., & De Felice, C. (2006). Phthalate exposure and male infertility. *Toxicology*, 226(2-3), 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.07.011>.
 22. Radke, E.G., Braun, J.M., Meeker, J.D., Cooper, G.S. (2018). Phthalate exposure and male reproductive outcomes: A systematic review of the human epidemiological evidence. *Environ. Int.*, 121, 764–793. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.07.029>.
 23. Gallart-Ayala, H., Núñez, O., & Lucci, P. (2013). Recent advances in LC-MS analysis of food-packaging contaminants. *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 42, 99–124. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.017>.
 24. Fang, H., Wang, J., Lynch, R.A. (2017). Migration of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and di-n-butylphthalate (DBP) from polypropylene food containers. *Food Control*, 73, 1298–1302. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.10.050>.
 25. Fromme, H., Gruber, L., Schlummer, M., Wolz, G., Böhmer, S., Angerer, J., Mayer, R., Liebl, B., Bolte, G. (2007). Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the Integrated Exposure Assessment Survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data. *Environ. Intn*, 33(8), 1012–1020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.05.006>.
 26. Koch, H.M., Drexler, H., Angerer, J. (2003). An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 206(2), 77–83. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00205>.
 27. Page, B., Lacroix, G. (1995). The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985–1989: a survey. *Food Addit. Contam.*, 12(1), 129–151. <https://doi.org/10.1080/02652039509374287>.
 28. МУК 4.1.3160–14 «Измерение массовых концентраций фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата) в молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».
 29. СТО М 35-2019 Измерение массовых концентраций фталатов в соковой продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС-МС)

30. СТО М 39-2019 Измерение массовых концентраций фталатов в молочных и безмолочных кашах, молочных смесях и молочных напитках для детского питания методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием
31. Yano, K., Hirose, N., Sakamoto, Y., Katayama, H., Moriguchi, T., & Asaoka, K. (2005). Phthalate Levels in Baby Milk Powders Sold in Several Countries. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 74(2), 373–379. <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0594-7>.
32. Ji, K., Lim Kho, Y., Park, Y., & Choi, K. (2010). Influence of a five-day vegetarian diet on urinary levels of antibiotics and phthalate metabolites: A pilot study with “Temple Stay” participants. *Environ. Res.*, 110(4), 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.02.008>.
33. Rudel, R. A., Gray, J. M., Engel, C. L., Rawsthorne, T. W., Dodson, R. E., Ackerman, J. M., Rizzo, J., Nudelman, J.L., Brody, J. G. (2011). Food Packaging and Bisphenol A and Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate Exposure: Findings from a Dietary Intervention. *Environ. Health Perspect.*, 119(7), 914–920. <https://doi.org/10.1289/ehp.1003170>.
34. Sathyanarayana, S., Alcedo, G., Saelens, B. E., Zhou, C., Dills, R. L., Yu, J., & Lanphear, B. (2013). Unexpected results in a randomized dietary trial to reduce phthalate and bisphenol A exposures. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 23(4), 378–384. <https://doi.org/10.1038/jes.2013.9>.

References:

1. Nerin, C., Canellas, E., & Vera, P. (2018). *Plasticizer Migration Into Foods. In: Reference Module in Food Science.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.21392-9>.
2. Cirillo, T., Latini, G., Castaldi, M. A., Dipaola, L., Fasano, E., Esposito, F., Scognamiglio, G., Di Francesco, F., & Cobellis, L. (2015). Exposure to Di-2-Ethylhexyl Phthalate, Di-N-Butyl Phthalate and Bisphenol A through Infant Formulas. *J. Agri. Food Chem*, 63(12), 3303–3310. <https://doi.org/10.1021/jf505563k>.
3. Luo, Q., Liu, Z., Yin, H., Dang, Z., Wu, P., Zhu, N., Lin, Z., & Liu, Y. (2019). Global review of phthalates in edible oil: an emerging and nonnegligible exposure source to human. *Sci. Total Environ.*, 135369. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135369>.
4. Benjamin, S., Masaia, E., Kamimura, N., Takahashi, K., Anderson, R.C., & Faisal, P. A. (2017). Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *J. Hazard. Mater.*, 340, 360–383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.036>.
5. Tsatsakis, A.M., Katsikantami, I., Kalantzi, O.-I., Sevim, Ç., Tsarouhas, K., Sarigiannis, D., Tzatzarakis, M.N., & Rizos, A. K. (2018). *Phthalates: Exposure and Health Effects. In: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.11434-4>.
6. Van Holderbeke, M., Geerts, L., Vanermen, G., Servaes, K., Sioen, I., De Henauw, S., & Fierens, T. (2014). Determination of contamination pathways of phthalates in food products sold on the Belgian market. *Environ. Res.*, 134, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.08.012>.
7. Gao, D., Li, Z., Wang, H., & Liang, H. (2018). An overview of phthalate acid ester pollution in China over the last decade: Environmental occurrence and human exposure. *Sci. Total Environ.*, 645, 1400–1409. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.093>.
8. Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., & Lacorte S. (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control*, 27(1), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.03.005>.
9. Barp, L., Purcaro, G., Franchina, F.A., Zoccali, M., Sciarrone, D., Tranchida, P.Q., & Mondello, L. (2015). Determination of phthalate esters in vegetable oils using direct immersion solid-phase microextraction and fast gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 887, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.039>.
10. Guo, Z., Wang, S., Wei, D., Wang, M., Zhang, H., Gai, P., & Duan, J. (2010). Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and

- gas chromatography-mass spectrometr. *Meat sci.*, 84(3), 484–490.
<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2009.10.002>.
11. Startin, J., Sharman, M., Rose, M., Parker, I., Mercer, A., Castle, L., & Gilbert, J. (1987). Migration from plasticized films into foods. 1. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films during home-use and microwave cooking. *Food Addit. Contam.*, 4, 385–398.
<https://doi.org/10.1080/02652038709373647>.
 12. Grosse, Y., Baan, R., Secretan-Lauby, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Islami, F., Galichet, L., & Straif, K., WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group (2011). Carcinogenicity of chemicals in industrial and consumer products, food contaminants and flavourings, and water chlorination byproducts. *Lancet Oncol.*, 12(4), 328–329. [https://doi:10.1016/s1470-2045\(11\)70088-2](https://doi:10.1016/s1470-2045(11)70088-2).
 13. Knez, J. (2013). Endocrine-disrupting chemicals and male reproductive health. *Reprod. BioMed. Online*, 26(5), 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.rbmo.2013.02.005>.
 14. Mankidy, R., Wiseman, S., Ma, H., & Giesy, J. P. (2013). Biological impact of phthalates. *Toxicology Letters*, 217(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.11.025>.
 15. Bernard, L., Décaudin, B., Lecoœur, M., Richard, D., Bourdeaux, D., Cuff, R., & Sautou, V. (2014). Analytical methods for the determination of DEHP plasticizer alternatives present in medical devices: A review. *Talanta*, 129, 39–54. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.069>.
 16. Lovekamp-Swan, T., & Davis, B.J. (2002). Mechanisms of Phthalate Ester Toxicity in the Female Reproductive System. *Environ. Health. Perspect.*, 111(2), 139–145.
<https://doi.org/10.1289/ehp.5658>.
 17. Ivanov A.V., Davletova N.K., & Tafeeva E.A. (2013) Analysis of modern views on the migration of polymeric substances from the packaging into the drinking water during storage and their influence on living organisms. *Gigiena I sanitariya = Hygiene and sanitation*, 25–29 (in Russ).
 18. Gómez-Hens, A. & Aguilar-Caballo, M. (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *TrAC Trends Analyt Chem*, 22(11), 847–857. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01201-9](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01201-9).
 19. Lyche, J.L. (2017). *Phthalates. In: Reproductive and Developmental Toxicology*. KY.: Breathitt Veterinary Center, Murray State University, Hopkinsville (pp. 637-655).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00044-5>.
 20. Cobellis, L., Latini, G., De Felice, C., Razzi, S., Paris, I., Ruggieri, F., Mazzeo, P., & Petraglia F. (2003). High plasma concentrations of di-(2-ethylhexyl)-phthalate in women with endometriosis. *Hum. Reprod.*, 18(7), 1512–1515. <https://doi.org/10.1093/humrep/deg254>.
 21. Latini, G., Del Vecchio, A., Massaro, M., Verrotti, A., & De Felice, C. (2006). Phthalate exposure and male infertility. *Toxicology*, 226(2-3), 90–98.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.07.011>.
 22. Radke, E.G., Braun, J.M., Meeker, J.D., & Cooper, G.S. (2018). Phthalate exposure and male reproductive outcomes: A systematic review of the human epidemiological evidence. *Environ. Int.*, 121, 764–793. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.07.029>.
 23. Gallart-Ayala, H., Núñez, O., & Lucci, P. (2013). Recent advances in LC-MS analysis of food-packaging contaminants. *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 42, 99–124.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.017>.
 24. Fang, H., Wang, J., & Lynch, R.A. (2017). Migration of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and di-n-butylphthalate (DBP) from polypropylene food containers. *Food Control*, 73, 1298–1302.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.10.050>.
 25. Fromme, H., Gruber, L., Schlummer, M., Wolz, G., Böhmer, S., Angerer, J., Mayer, R., Liebl, B., & Bolte, G. (2007). Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the Integrated Exposure Assessment Survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data. *Environ. Intn*, 33(8), 1012–1020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.05.006>.

26. Koch, H.M., Drexler, H., & Angerer, J. (2003). An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 206(2), 77–83. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00205>.
27. Page, B. & Lacroix, G. (1995). The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985–1989: a survey. *Food Addit. Contam.*, 12(1), 129–151. <https://doi.org/10.1080/02652039509374287>.
28. Methodic directions 4.1.3160–14 «Measurement of mass concentrations of phthalates (dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di (2-ethylhexyl) phthalate) in milk by high performance liquid chromatography».
29. STO M 35-2019 Measurement of mass concentrations of phthalates in juice products high performance liquid chromatography / mass spectrometry
30. STO M 39-2019 Measurement of phthalate mass concentrations in milk and dairy-free porridges, infant formula and milk drinks for baby food by high performance liquid chromatography with mass spectrometric detection
31. Yano, K., Hirose, N., Sakamoto, Y., Katayama, H., Moriguchi, T., & Asaoka, K. (2005). Phthalate Levels in Baby Milk Powders Sold in Several Countries. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 74(2), 373–379. <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0594-7>.
32. Ji, K., Lim Kho, Y., Park, Y., & Choi, K. (2010). Influence of a five-day vegetarian diet on urinary levels of antibiotics and phthalate metabolites: A pilot study with “Temple Stay” participants. *Environ. Res.*, 110(4), 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.02.008>.
33. Rudel, R. A., Gray, J. M., Engel, C. L., Rawsthorne, T. W., Dodson, R. E., Ackerman, J. M., Rizzo, J., Nudelman, J.L., Brody, J. G. (2011). Food Packaging and Bisphenol A and Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate Exposure: Findings from a Dietary Intervention. *Environ. Health Perspect.*, 119(7), 914–920. <https://doi.org/10.1289/ehp.1003170>.
34. Sathyanarayana, S., Alcedo, G., Saelens, B. E., Zhou, C., Dills, R. L., Yu, J., & Lanphear, B. (2013). Unexpected results in a randomized dietary trial to reduce phthalate and bisphenol A exposures. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 23(4), 378–384. <https://doi.org/10.1038/jes.2013.9>.



УДК 61

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19013

Изучение накопления радиоактивных элементов в волосах школьников, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами

*Г. Р. Тойчуева¹, Э. Т. Тостоков¹, Т.Р. Пайзилдаев¹, Л. В. Жилова¹,
Р. М. Тойчуев¹✉, Ж. А. Мадыкова¹*

¹Институт медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика, e-mail: impnankr@gmail.com

Поступила в редакцию: 11.02.2021 г.; после доработки: 10.05.2021 г.; принята в печать: 14.05.2021 г.

Аннотация – Приведены результаты обследования 306 детей в возрасте 12–16 лет на определение накопления тяжелых металлов в волосах. В I группу вошли 167 обследованных школьников (79 мальчиков и 88 девочек), которые регулярно употребляли воду, загрязненную радионуклидами. II (контрольную) группу составили 139 обследованных школьников (69 мальчиков и 70 девочек), употреблявших не содержащую радионуклидов воду из медленно текущего канала, где тяжелые металлы могут осаждаться на дне канала. Проведен сравнительный анализ содержания в волосах школьников 26 химических элементов (U, Th, Sr, Sc, Rb, La, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Ba, Ni, Na, Zn, Hg, Ag, Au, Se, I, Br, Cl, Mn, Sb). Данные по содержанию микроэлементов в волосах получены с помощью нейтронно-активационного метода. Показано, что в группе школьников, регулярно употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, содержание в волосах урана и тория выше установленной нормы в 2,8 и 1,5 раза соответственно. По сравнению с контрольной группой содержание радионуклидов превышает: урана в 4 раза, тория в 6,5 раз и стронция в 8,9 раз соответственно. Превышение содержания урана выявлено в 98,2%, тория - в 18%, стронция - в 17,4% случаев соответственно.

Ключевые слова: уран, торий, вода, загрязнение, радионуклиды, школьники.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 61

DOI:10.25514/CHS.2021.1.19013

Study of radioactive elements accumulation in the hair of high-school children who consumed radionuclide polluted water

*Gulnara R. Toichueva¹, Erkin T. Tostokov¹, Timur R. Paizildaev¹,
Lyudmila V. Zhilova¹, Rakhmanbek M. Toichuev¹✉ and Zhanyl A. Madykova¹*

¹Institute of Medical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, e-mail: impnankr@gmail.com

Received: February 11, 2021; Revised: May 10, 2021; Accepted: May 14, 2021

Abstract – The article provides data of a survey of 306 children aged 12-16 years to determine the accumulation of heavy metals in their hair. Group I consisted of 167 surveyed schoolchildren (79 boys and 88 girls), who regularly used water polluted with radioactive nuclides. Group II (control group) comprised 139 surveyed schoolchildren (69 boys and 70 girls) who consumed radionuclide-free water from a slowly flowing canal where heavy metals may deposit on the bottom of the canal. Comparative analysis of the content of 26 chemical elements (U, Th, Sr, Sc, Rb, La, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Ba, Ni, Na, Zn, Hg, Ag, Au, Se, I, Br, Cl, Mn, Sb) in the hair of schoolchildren was carried out. Data on the content of trace elements in hair were obtained using the neutron activation method. It was shown that in the group of schoolchildren who consumed water contaminated with radionuclides, the content of uranium and thorium in the hair was 2.8 and 1.5 times higher than the established norm, respectively. Compared to the control group, the content of radionuclides exceeds: uranium by 4 times, thorium by 6.5 times and strontium by 8.9 times, respectively. The excess of uranium content was revealed in 98.2%, thorium - in 18%, strontium - in 17.4% of cases, respectively.

Keywords: uranium, thorium, water, pollution, radioactive nuclides, schoolchildren.

ВВЕДЕНИЕ

В Кыргызской Республике (КР) проблемы с радиацией и радионуклидами начались с 1899 года, когда велась геологическая разведка Туя-Моюнского месторождения, расположенного на юге Киргизии в Южной Фергане, в предгорьях Алайского хребта в 30 км на юго-западе от областного города Ош. В Туя-Моюнском месторождении были также обнаружены редкие природные радиоактивные элементы, в том числе и радий [1–8].

В последующем на территории КР в Джалал-Абадской области в 1933 г. было открыто Майлуу-Сууйское месторождение урана, промышленная добыча производилась в 1946–1968 гг., остались 23 хвостохранилища, 16 отвалов общим объемом 3,0 млн м³. Другие месторождения: Шакафтарское, разрабатывалось с 1946 по 1957 гг. – 8 отвалов, объемом 0,7 млн м³, Майлы-Сайское (Кызыл-Жар 12), в Нарынской области - Мин-Кушское, годы разработки – 1958-1969 гг., на территории расположены 4 хвостохранилища и 4 отвала, общим объемом 0,96 млн м³. В Ысык-Кульской области находится Каджы-Сайское месторождение, которое разрабатывалось в период с 1952 по 1966 гг. Там находится 1 отвал объемом 0,4 млн м³. Ак-Тюзское месторождение расположено на территории Чуйской области, там расположены 4 хвостохранилища общим объемом 5,0 млн м³ [9]. В данное время на территории Кыргызстана размещено 72 объекта складирования радиоактивных отходов (РАО) горнорудной промышленности. Общий объем РАО = 132 млн. м³, занимаемая площадь 6 214 000 м² (621 Га). Урановые хвостохранилища (Майлуу-Суу – 23; Каджисай – 1; Мин-Куш – 3; Кара-Балта – 1) содержат радионуклиды уранового ряда, суммарная активность ≈ 130 тыс. Кюри. Кроме того, в Майлуу-Сууйском месторождении, в отличие от других месторождений по содержанию урана богатые от 0,2-0,5% до 20% и очень богатые от 0,5% и выше составляли до 5% всех запасов урана [8], т.е. высокотоксичные радионуклиды были в большом количестве. Эти отходы до сих пор дают о себе знать, так как полностью не захоронены [9].

Наиболее проблематичным является Майлуу-Сууйское месторождение, его отвалы и хвостохранилища расположены вдоль берега одноименной реки, некоторые из них внутри жилых кварталов города. Кроме того, в этой зоне с 1944 года произошло более 250 оползней, в том числе, со смывом урановых хвостохранилищ и отвалов [10]. Из них наиболее опасным был оползень, произошедший в 1958 году вследствие аварийного разуплотнения дамбы хвостохранилища, в реку Майлуу-Суу было выброшено и смыто до 600 тыс. м³ радиоактивно опасных веществ, распространившихся по руслу реки через территорию Кыргызстана в сторону густонаселенной Ферганской долины [11]. Что представляет существенную опасность распространения радионуклидов водным путем по пойме реки Майлуу-Суу, далее по Сыр-Дарье по всей Центральной Азии.

Эта проблема требует поиска оптимальных высокоинформативных методов исследования для оценки опасности загрязнения окружающей среды как в плане развития патологий, так и с целью разработки способов защиты населения от радиационной опасности.

В последние годы одним из способов выявления загрязнения окружающей среды является определение содержания различных микроэлементов в волосах человека [12, 13]. В медицинских целях волосы уже пытались использовать в качестве инструмента диагностики [14] и для разработки методов лечения различных патологий [15]. В отличие от анализов крови и мочи, в волосах происходит концентрирование микроэлементов [12, 16, 17] что дает возможность получить информацию с учетом уровня и времени воздействия этих элементов на человека. Для этих целей наиболее подходящим признан высокоинформативный нейтронно-активационный метод исследования волос, с помощью которого можно одновременно определять значительные концентрации накопившихся элементов за определенный период в различных образцах волос с исключительно высокой точностью [12, 18].

Таким образом, элементный состав волос человека является весьма информативным признаком элементной нагрузки на организм человека [19–21].

Исходя из выше изложенного, целью работы явилось изучение содержания тяжелых металлов и радионуклидов в волосах школьников старших классов, регулярно употреблявших воду, загрязненную естественными радионуклидами, для дальнейшей разработки способов профилактики и лечения заболеваний.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для обследования были отобраны 306 школьников (учащиеся с 5 по 11 классы средних школ) в возрасте от 12 до 16 лет, с учетом возрастных гормональных особенностей. Школьники с рождения проживали ниже г. Майлуу-Суу (сельская управа Бурганды Ноокенского района Жалал-Абадской области Кыргызской Республики) в 6 – 20 км вдоль поймы реки Майлуу-Суу, проходящей через урановую зону, где с 1946 по 1968 гг. добывался уран и где находятся 13 отвалов и 23 хвостохранилища общим объемом радиоактивных хвостов 3,0 млн м³, что в массе превышает 5 млн тонн.

I-ую группу составили 167 детей из числа населения, которое из-за отсутствия чистой водопроводной воды, употребляет воду, взятую из реки Майлуу-Суу. Из обследованных детей этой группы, мальчики в жаркое время года регулярно купаются в этой реке, т.е. в воде, загрязненной естественными высокотоксичными радионуклидами: ураном, торием, стронцием. Во II-ую (контрольную) группу вошли 139 школьников, проживающих в той же сельской управе, но с водоснабжением из другого, безрадионуклидного источника: из медленно текущего Ферганского канала, берущего начало из реки Нарын, в котором происходит осаждение солей тяжелых металлов на дне канала.

В I группе из 167 обследованных школьников, мальчиков было 79, девочек – 88. Во II (контрольной) группе из 139 обследованных школьников, мальчиков было 69, девочек – 71, т.е. исследуемые группы сопоставимы (рис. 1).

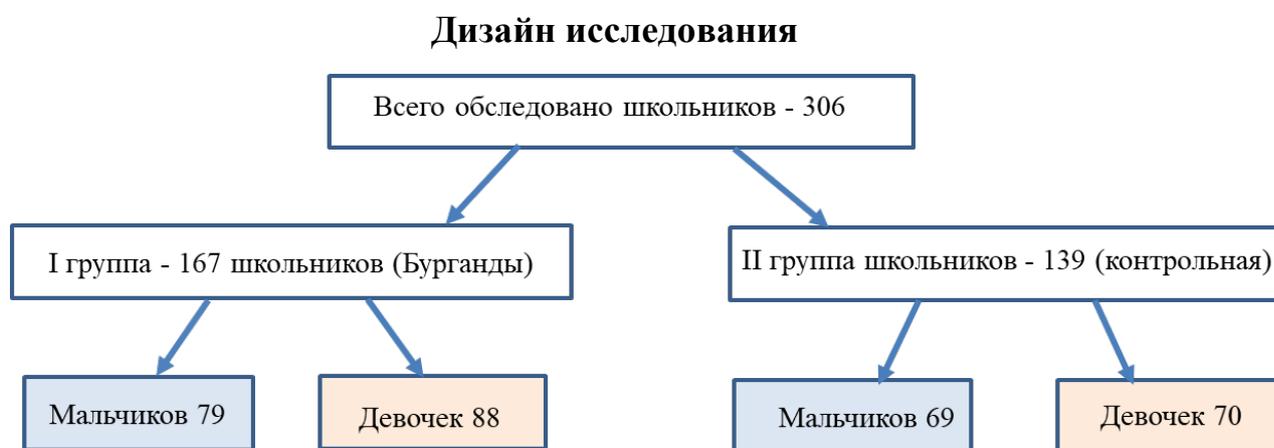


Рис. 1. Схема проведения исследования.

Fig. 1. Scheme of the study.

Отбираемые школьники осматривались врачами педиатрами, эндокринологами, невропатологами, инфекционистами, кардиологом, онкологом, ЛОР врачами, стоматологами, девочки – еще и гинекологами. Учитывая тот факт, что Кыргызстан отдален от морей и относится к очагам эндемического зоба, наиболее чувствительным органом к радиации у жителей страны является щитовидная железа (ЩЖ) [22], которая, кроме того, участвует в формировании интеллекта. Поэтому для выявления патологии щитовидной железы были проведены клинические и ультразвуковые исследования (УЗИ) щитовидной железы.

Отобранные школьники – это относительно здоровые дети, находящиеся в сопоставимых условиях питания, воспитания и медицинского обслуживания. Выборка состояла из числа отобранных детей изучаемой возрастной группы, родители которых согласились на обследование. Имеется заключение этической комиссии.

Согласно рекомендациям МАГАТЭ, волосы для анализа состригали ножницами с 3–5 мест затылочной части головы. Длина волос от корневой части до дистальной составляла 2–4 см. Образцы волос дважды отмывали в

ацетоне, сушили на воздухе, взвешивали на аналитических весах по 70–80 мг и упаковывали в чистые маркированные пакеты.

Всего проанализировано 306 образцов волос. Процедура отбора, подготовка исследуемых объектов и выполнение нейтронно-активационного анализа волос и воды подробно описана в работе [20].

Статистическая обработка данных. Для проведения статистического анализа составлена база данных в программе Microsoft Excel с пакетом стандартных офисных программ Microsoft 2000 и путем вычисления медианной величины, риска и достоверности. Произведены расчеты относительного риска заболеваемости щитовидной железой с применением программы, размещенной на сайте MedCalc's Odds ratio calculator <http://www.medcalc.org/calc/odds-ratio.php>



Рис. 2. Расположение горнорудных отходов на территории КР. Карта, составлена МЧС и дополнена авторами.

Fig. 2. Location of mining waste on the territory of the Kyrgyz Republic. The map was compiled by the Ministry of Emergency Situations of the Kyrgyz Republic and supplemented by the authors of the present paper.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтронно-активационным методом в волосах определены 26 микроэлементов, в том числе, из числа радионуклидов: уран-92, торий, стронций-90; кобальт-27, скандий, лантан (табл. 1).

1. Содержание микроэлементов в волосах школьников из I группы

В I группе у 167 школьников старших классов, проживающих в сельской управе Бурганды, Ноокенского района Жалал-Абадской области и употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, содержание микроэлементов в волосах сравнивалось с установленной и обоснованной в работе [23] нормой – ПДК (предельно допустимая концентрация радионуклидов и токсичных элементов, т.е. концентрация, не представляющая

вреда для организма) для школьников Ферганской долины. Полученные данные приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что у школьников, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, наблюдалось превышение нормы (ПДК) урана в 2,8 раза и тория в 1,6 раза.

Содержание натрия, кальция, железа, никеля, цинка, селена, брома, серебра, кадмия, сурьмы, стронция, йода и золота было обнаружено в пределах ПДК.

Таблица 1. Содержание микроэлементов в волосах у 167 школьников I группы в возрасте 12–16 лет, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами

Table 1. Trace element content in the hair of 167 schoolchildren aged 12–16 (Group I) who consumed water contaminated with radioactive nuclides

№	Элементы	Норма (ПДК) содержания в волосах, мкг/г [23]	I группа (мальчики-79+девочки-88=167)					P****<
			M*	max	min	m**	δ***	
1	U*****	0,02	0,056066±0,0	0,51	0,01	0,00	0,00	0,001
2	Th*****	0,01	0,016103±0,0	0,09	0,00	0,00	0,00	
3	Sr*****	10-20	13,34±3,33	38,00	10,00	3,33	2,16	
4	I*****	0,1-1,0	0,6157±0,03	20,50	0,10	0,03	0,02	
5	Sc	0,07-0,15	0,01±0,0	0,09	0,00	0,00	0,00	
6	Co	0,06-0,12	0,03±0,0	0,13	0,01	0,00	0,00	
7	Rb	1,0-3,5	0,55±0,13	2,50	0,40	0,13	0,09	
8	Na	400-900	818,44±18,67	7700,00	56,00	18,67	12,12	
9	K	800-1500	368,71±16,67	5200,00	50,00	16,0	10,82	
10	Cr	0,35-1,0	0,27±0,0	1,70	0,01	0,00	0,00	
11	Fe	20-50	29,30±2,33	148,0	7,00	2,33	1,52	
12	Ni	5-15	5,00±1,67	5,00	5,00	1,67	1,08	
13	Cu	15-25	7,57±0,83	92,00	2,50	0,83	0,54	
14	Zn	150-200	166,13±27,50	309,00	82,50	27,50	17,86	
15	Ag	0,1-0,2	0,21±0,03	13,10	0,10	0,03	0,02	
16	Cd	0,03-0,15	0,03±0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	
17	La	0,1-0,2	0,06±0,01	0,26	0,02	0,01	0,00	
18	Au	0,025-0,075	0,04±0,00	0,38	0,01	0,00	0,00	
19	Hg	0,1-0,35	0,04±0,00	0,16	0,01	0,00	0,00	
20	Ba	1,0-5,0	15,68±0,33	1700,00	1,00	0,33	0,22	
21	Cl	1200-2300	2694,00±50,0	15800,0	150,00	50,00	32,47	
22	Ca	1000-1500	1364,65±83,33	9055,0	250,00	83,33	54,11	
23	Mn	0,35-1,0	1,66±0,13	7,90	0,39	0,13	0,08	
24	Se	0,35-1,0	0,40±0,03	0,67	0,10	0,03	0,02	
25	Br	1,0-3,5	1,18±0,07	5,50	0,21	0,07	0,05	
26	Sb	0,1-0,3	0,22±0,01	1,43	0,03	0,01	0,01	

*M – средняя концентрация содержания микроэлементов в волосах обследованных школьников, мкг/г.

**m – стандартное отклонение средней арифметической (стандартная ошибка средней), рассчитывается как квадратный корень из дисперсии.

***δ – среднее квадратическое отклонение.

****P – степень достоверности.

*****Элементы, которые оказывают наибольшее воздействие на щитовидную железу.

Из числа других элементов выше ПДК было содержание хлора, превышая концентрацию верхней границы нормы в 1,2 раза. Возможно, что такая картина связана с тем, что в г. Майлуу-Суу и у населения, проживающего вдоль поймы реки Майлуу-Суу, с 1997 года по настоящее время регистрируется брюшной тиф (водный путь заражения), поэтому речная вода постоянно хлорируется. Превышение нормы содержания марганца составило в 1,66 раза, а бария - более чем в 3 раза.

Ниже установленной нормы (ПДК) оказалось содержание калия, меди, скандия кобальта, рубидия, лантана, ртути и хрома. Степень достоверности (P) для всех элементов была $< 0,001$.

2. Содержание элементов, которые оказывают наибольшее воздействие на щитовидную железу

Из числа приведенных выше элементов наибольшее воздействие на щитовидную железу оказывают йод, уран, торий и стронций, поэтому на них необходимо остановиться более подробно.

Результаты по йоду. В I группе содержание йода в волосах соответствовало установленному нормативу (ПДК) у 149 школьников, что составило 89,22%. Максимальная концентрация в 20 раз выше установленной нормы наблюдалась у 18 обследованных школьников, что составило 10,78%.

Результаты по урану. Содержание урана в волосах мальчиков и девочек не выше ПДК выявлено только у троих, что составило 1,8%. Превышение концентрации выше нормы в 2,8 раза выявлено у 164 школьников, что составило 98,2%. Из них концентрация выше 0,05 мкг/г выявлена у 15,85%, из них концентрация от 0,05 мкг/г до 0,06 мкг/г была обнаружена у 3,05%. При превышении концентрации урана свыше 0,06 мкг/г, т.е. при трехкратном превышении, выявлено увеличение щитовидной железы у 12,8% школьников.

Уран у мальчиков (из 79-ти) был обнаружен у 27,84% и у девочек из 88-ми у 12,5%. Из 79 мальчиков содержание урана свыше 0,05 мкг/г обнаружено у 20%, свыше 0,06 мкг/г у 17,9%. Из 88 девочек у 11% содержание урана свыше 0,05 мкг/г, из них свыше 0,06 мкг/г – у 7,95%.

Результаты по торью. Торий из 79 мальчиков найден у 19,0%, из 88 девочек у 12,5%. Возможно, торий на коже мальчиков задерживается больше. Выявление содержание урана выше ПДК у 98,2% по сравнению с торием у 17,96%, по-видимому, связано с тем, что в водной среде содержание урана было выше, чем содержание тория.

Торий в волосах из 167 школьников не выше ПДК до 0,01 мкг/г выявлен у 82,03%, выше установленной нормы у 17,96 %, из них с 0,01 до 0,015 мкг/г было у 2,39%. У всех школьников, у которых содержание тория в волосах было свыше 0,015 мкг/г т.е. превышение в 1,6 раза, выявлено увеличение щитовидной железы, таких было 26 случаев, т.е. 15,57%.

Из этих 26 случаев мальчиков с содержанием тория в волосах свыше 0,015 мкг/г было выявлено 19,0%, девочек - 12,5%. Более высокий процент среди мальчиков по сравнению с девочками связан с тем, что, несмотря на запрещение купаться в загрязненной радионуклидами речной воде, в жаркое

время года мальчики регулярно купались. Это сыграло роль «сближения» соотношения заболеваемости зубом между мальчиками и девочками, составляя 1:1,5 [24] и 1:1,7 против экологически чистых зон той же местности, где соотношение 1:4,1 [25].

Результаты по стронцию. Содержание стронция в пределах ПДК 10-20 мкг/г было у 82,63%, выше нормы более 20 мкг/г – у 17,36% школьников. Из 167 детей ниже нормы 5-10 мкг/г стронций был у 35,33%, 10-20 мкг/г – у 47,3%. Но корреляции патологии щитовидной железы с превышением нормы стронция не выявлено.

3. Содержание микроэлементов в волосах школьников из II группы

В таблице 2 приведены те же показатели для контрольной группы II.

Таблица 2. Содержание микроэлементов в волосах 139 школьников в возрасте 12-16 лет контрольной группы II, употреблявших безрадионуклидную воду

Table 2. Trace element content in the hair of 139 schoolchildren aged 12-16 (Group II - control), who consumed radionuclide-free water

№	Элементы	Норма (ПДК) содержания в волосах, мкг/г [23]	Группа II мальчики – 69 + девочки –70=139					P <
			M, мкг/г	max	min	m	δ	
1	U*	0,02	0,0138±0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,001
2	Th*	0,01	0,0024756 ±0,0	0,01	0,00	0,00	0,00	
3	Sr*	10-20	1,49±0,67	10,00	1,00	0,33	0,22	
4	I*	0,1-1,0	0,345748 ±0,03	1,10	0,10	0,03	0,02	
5	Sc	0,07-0,15	0,01±0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	
6	Co	0,06-0,12	0,023±0,00	0,046	0,01	0,00	0,00	
7	Rb	1,0-3,5	0,46 ±0,13	2,50	0,40	0,13	0,09	
8	Na	400-900	955,73±60,0	5660,0	180,00	60,00	38,96	
9	K	800-1500	440,35±16,67	2250,0	50,00	16,67	10,82	
10	Cr	0,35-1,0	0,72±0,0	1,70	0,01	0,00	0,00	
11	Fe	20-50	28,22±2,33	68,00	7,00	2,33	1,52	
12	Ni	5-15	0,75 ±1,67	5,00	5,00	1,67	1,08	
13	Cu	15-25	5,65±0,63	9,00	2,50	0,43	0,34	
14	Zn	150-200	68,06±17,50	109,00	22,50	7,50	5,86	
15	Ag	0,1-0,2	0,11±0,03	0,60	0,10	0,03	0,02	
16	Cd	0,03-0,15	0,073±0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	
17	La	0,1-0,20	0,16±0,00	0,24	0,01	0,00	0,00	
18	Au	0,025-0,075	0,13±0,00	0,20	0,01	0,00	0,00	
19	Hg	0,1-0,35	0,024±0,00	0,16	0,01	0,00	0,00	
20	Ba	1,0-5,0	17,90±0,33	1700,0	1,00	0,33	0,22	
21	Cl	1200-2300	1354,18±20,0	5120,0	60,00	20,00	12,99	
22	Ca	1000-1500	1264,60±83,3	9055,0	250,00	83,33	54,11	
23	Mn	0,35-1,0	1,58±0,13	6,70	0,39	0,13	0,08	
24	Se	0,35-1,0	0,42±0,03	0,67	0,10	0,03	0,02	
25	Br	1,0-3,5	1,21±0,07	4,70	0,21	0,07	0,05	
26	Sb	0,1-0,3	0,42±0,01	1,43	0,03	0,01	0,01	

*Элементы, которые оказывают наибольшее воздействие на щитовидную железу.

Во II группе школьников, употреблявших безрадионуклидную воду, было выявлено содержание выше нормы (ПДК) бария более чем в 3 раза и марганца в 1,5 раза.

Ниже нормы было содержание скандия, кобальта, меди, цинка, калия, рубидия и ртути, $P < 0,001$. Из них наиболее низким было содержание стронция – в 6,7 раз ниже нормы.

Содержание йода, урана, тория и стронция, влияющих на работу щитовидной железы. В норме содержание йода было у 97,84%, выше нормы – у 2,16% школьников. Содержание урана и тория выше нормы не выявлено. Стронций у всех был ниже или равен нижней границы нормы (10 мкг/г).

Другие элементы были в пределах нормы. Такая картина, возможно, связана с осаждением микроэлементов на дне канала из-за медленного течения.

4. Сравнительные данные содержания микроэлементов в волосах у школьников I и II группы

Сравнительные данные содержания микроэлементов в волосах у школьников в возрасте от 12 до 16 лет I-ой и II-ой группы (306 школьников) и соответствие их установленному нормативу для детей Ферганской долины [23] приведены в таблице 3.

Таблица 3. Сравнительные данные достоверности содержания микроэлементов в волосах у школьников в возрасте от 12 до 16 лет I и II группы (306 школьников)

№	Элементы	Норма (ПДК) содержания в волосах, мкг/г [23]	Группа		P<
			I – 167 школьников М, мкг/г	II – 139 школьников М, мкг/г	
1	U*	0,02	0,056066±0,00	0,0138±0,00	0,001
2	Th*	0,01	0,016103±0,00	0,0024756 ±0,0	
3	Sr*	10-20	13,34±3,33	1,49±0,67	
4	I*	0,1-1,0	0,61±0,03	0,345748 ±0,03	
5	Sc	0,07-0,15	0,01±0,00	0,01±0,00	
6	Co	0,06-0,12	0,03±0,00	0,023±0,00	
7	Rb	1,0-3,5	0,55±0,13	0,46 ±0,13	
8	Na	400-900	818,44±18,67	955,73±60,0	
9	K	800-1500	368,71±16,67	440,35±16,67	
10	Cr	0,35-1,0	0,27±0,00	0,72±0,0	
11	Fe	20-50	29,30±2,33	28,22±2,33	
12	Ni	5-15	5,00±1,67	0,75 ±0,067	
13	Cu	15-25	7,57±0,83	5,65±0,83	
14	Zn	150-200	166,13±27,50	68,06±27,50	
15	Ag	0,1-0,2	0,21±0,03	0,11±0,03	
16	Cd	0,03-0,15	0,03±0,01	0,073±0,01	
17	La	0,1-0,2	0,06±0,01	0,16±0,00	
18	Au	0,025-0,075	0,04±0,00	0,13±0,00	
19	Hg	0,1-0,35	0,04±0,00	0,024±0,00	
20	Ba	1,0-5,0	15,68±0,33	17,90±0,33	
21	Cl	1200-2300	2694,00±50,00	1354,18±20,0	
22	Ca	1000-1500	1364,65±83,33	1264,60±83,3	
23	Mn	0,35-1,0	1,66±0,13	1,58±0,13	
24	Se	0,35-1,0	0,40±0,03	0,42±0,03	
25	Br	1,0-3,5	1,18±0,07	1,21±0,07	
26	Sb	0,1-0,3	0,22±0,01	0,42±0,01	

*Элементы, которые оказывают наибольшее воздействие на щитовидную железу

В обеих группах содержание марганца и бария было выше установленной нормы: марганца в 1,5 раза и бария – более, чем в три раза.

В I группе выше нормы выявлены I, U, Sr и Th, соответственно в процентах у 10,78%, 98,2%, 17,96% и 17,36% школьников, в то же время во II группе выше нормы выявлен только йод у 2,16% т.е. в 5 раз меньше по сравнению с I группой.

Из таблицы 3 видно, что, при сравнении обеих групп содержание I, U, Sr и Th в I группе выше, чем во II группе: йода – в 1,7 раз, U – в 4 раза, Sr – в 8,9 раз и Th в 6,5 раз.

В урановой биогеохимической зоне одним из главных источников радиации и радионуклидов для людей являются урановые хвостохранилища, отвалы и загрязненная радионуклидами вода. Наиболее высокая концентрация в речной воде обнаружена во время осадков и смыва почвы селевыми потоками, поэтому в это время населению необходимо воздержаться от забора воды для бытовых нужд из реки Майлуу-Суу.

5. Современные исследования содержания микроэлементов и радионуклидов в воде реки Майлуу-Суу и Ферганского канала

Для выявления источника загрязнения волос радионуклидами была исследована употребляемая вода, взятая из реки Майлуу-Суу из тех мест, где проживали школьники из I группы.

Для анализов брали образцы воды из разных точек, с учетом употребления воды школьниками из реки Майлуу-Суу:

- из быстро текущего канала, отходящего от реки Майлуу-Суу, в том числе, после паводков и оползней,
- из колодца,
- из водопровода, получающего воду из артезианской скважины, расположенной ниже урановых зон.

Для контроля брали образцы воды из Ферганского канала, которую употребляли школьники из II группы, из 3 точек: в начале, середине и конце населенных пунктов.

Во всех пробах воды из реки Майлуу-Суу выявлены высокотоксичные радионуклиды:

- уран – от 3,46 до 15,0 мкг/л;
- торий – от <0,01 до 0,025 мкг/л,
- стронций – до 4260 мкг/л.

Концентрация радионуклидов в воде после оползневых процессов и дождей резко увеличивается.

Было отобрано 3 пробы воды из Ферганского канала на содержание микроэлементов. Результаты исследований показали содержание:

- урана $1,3 \pm 0,07$ мг/л,
- стронция 340 ± 14 мг/л,
- торий не обнаружен.

Из полученных результатов видно, что из значимых элементов в воде из Ферганского канала торий не обнаружен, а концентрация урана в три раза ниже

и стронция до 12 раз ниже, чем в воде из реки Майлуу-Суу. Это отражается в значительно более низком содержании этих элементов в волосах школьников из II группы (контрольной группы).

6. Сравнение содержания в волосах значимых микроэлементов у школьников из I группы с литературными источниками

В таблице 4 представлены литературные данные по содержанию значимых микроэлементов и радионуклидов в волосах жителей.

Таблица 4. Литературные данные по содержанию значимых микроэлементов и радионуклидов в волосах жителей

Table 4. Literature data on significant trace element and radioactive nuclide content in the hair

№	Элемент	Содержание в волосах, мкг/г 2004 [29]				
		Местность				
		г. Майлуу-Суу (18)*	Сумсар (16)*	Чаркесар (18)*	Чадак (18)*	Ташкентская обл. 2015 [32]
1	Co	0,03	0,05	0,18	0,57	0,20±0,038
2	U	0,02	0,01	0,32	0,26	0,011±0,016
3	Sr	2,20	1,42	12,09	6,27	-
4	Th	0,01	0,02	0,20	0,12	-

*Количество обследованных жителей

Из таблицы 4 видно, что содержание значимых элементов кобальта, урана, стронция и тория в волосах школьников, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами из реки Майлуу-Суу отличается и иногда значительно от данных других авторов, полученных в разные годы и в разных местностях. Возможно, это связано с тем, что авторы проводили исследования волос у лиц, регулярно употреблявших воду из источников, проходящих через урановые зоны, а авторы работы [23] проводили исследования волос среди проживающих непосредственно в урановой зоне (Сумсар, Чаркесар, Чадак), т.е. радионуклиды попадали в организм не только с водой, но также и за счет употребления местных продуктов питания, через кожные покровы. В связи с этим и такие значительно различающиеся данные.

В таблице 5 представлены результаты сравнения содержания в волосах значимых микроэлементов у школьников из I группы с литературными источниками.

Таблица 5. Сравнение содержания в волосах значимых микроэлементов у школьников из I группы с литературными источниками.

Table 5. Significant trace element content in the hair of schoolchildren from Group I and comparison with literary data.

Местность	Повышение (>) или понижение (<) содержания элемента в волосах школьников из I группы по сравнению с данными [29] и [32], разы			
	Co	U	Sr	Th
г. Майлуу-Суу	1	> 2,8	> 6,1	> 1,6
Сумсар	< 1,7	> 5,6	> 9,4	< 1,25
Чаркесар	< 6,0	< 5,7	> 1,1	< 12,5
Чадак	< 19	< 4,6	> 2,1	< 7,5
Ташкентская обл. [32]	< 6,7	> 5,1	-	-

Из таблицы 5 видно, что содержание кобальта по всем источникам и местностям равно или выше до 19 раз, чем у школьников из I группы. Содержание урана значительно выше в местностях Чаркесар и Чадак (повидимому, по вышеуказанным причинам), а содержание стронция везде ниже, чем у школьников из I группы. Содержание тория везде, кроме г. Майлуу-Суу ниже, чем у школьников из I группы.

Таким образом, в группе регулярно употреблявших воду из реки Майлуу-Суу, проходящую через урановую зону, т.е. загрязненную радионуклидами, содержание стронция и урана (кроме местностей Чаркесар и Чадак) в волосах у школьников в возрасте 12-16 лет выше, чем у школьников из других зон. Но этот вопрос требует более детального исследования с учетом содержания радионуклидов в воде, продуктах питания местного происхождения, включая употребление рыбы, выловленной из реки Майлуу-Суу.

По данным Даниловой Е. [21], в Ташкентской обл. в 2015 г., содержание йода в волосах составило $1,4 \pm 0,54$ мкг/г, по нашим данным в I группе школьников его содержание составляло в 2,3 раза меньше ($0,6156604 \pm 0,03$ мкг/г), во 2 группе в 4 раза ниже ($0,345748 \pm 0,03$ мкг/г.). Возможно, такая разница происходит из-за разного содержания йода в пищевых солях, а также от употребления населением морепродуктов, доставленных из других стран. Но этот вопрос требует более детального исследования с определением содержания йода в солях и в продуктах питания, а также особенностей йодного обмена у жителей урановых зон.

7. Возможные альтернативные источники попадания радионуклидов в организм школьников I группы

Высокотоксичные радионуклиды выявлены в песке, на котором загорали дети из I группы: уран - 5,7 мг/кг, торий – 16,56 мг/кг и стронций – 187 мкг/г.

Радионуклиды могут попадать в организм через местные продукты питания животного и растительного происхождения. В этой местности животные, употребляют ту же самую воду, но пасутся на богарных землях, летом на джайлоо (летнее пастбище), т.е. корма у них из безрадионуклидной зоны. Огороды поливаются водой из реки Майлуу-Суу, поэтому этот вопрос требует дальнейшего исследования. В тоже время в проведенных исследованиях [26] в городе Майлуу-Суу, т.е. непосредственно в урановой зоне, наибольшее содержание урана отмечается в организме овец, достигая в золе от 12,17 до $17,58 \cdot 10^{-4}\%$ (после сжигания мяса или органов в муфельной печи), что является опасным для людей, употребляющих продукцию, полученную от этих животных [26]. Исследования других продуктов питания местного происхождения в данной местности не проводились, и этот вопрос требует дальнейших исследований. Попадание радионуклидов через воздух исключено, так как данная местность находится на отдаленном расстоянии от урановой зоны, поэтому содержание радионуклидов в воздухе не выявлено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- При 3-х и 1,5-а кратном превышении принятой нормы содержания урана и тория соответственно, выявлено увеличение щитовидной железы у всех школьников независимо от пола.
- Более высокий процент выявления содержания в волосах радионуклидов среди мальчиков по сравнению с девочками: U в 2,1 и Th в 1,5 раза, соответственно, связан с тем, что, несмотря на запрет купания в речной воде Майлуу-Суу, мальчики в жаркое время года регулярно купались и загорали на «речном» песке, содержащем более высокие концентрации тория, т.к. в «песчаной» речной воде обнаружена более высокая концентрация содержания тория, в «мутной» воде – урана. Кроме того, проведенные в работе исследования [27] выявили, что минимальное содержание тория 0,000036 мг/кг зафиксировано в коже женщины и 0,000011 мг/кг в сердце мужчины, а максимальное – в жировой ткани женщины (0,006 мг/кг) и коже мужчины (0,015 мг/кг), т.е. эти данные подтверждают возможные пути поступления тория в организм у мальчиков через кожные покровы.
- В группе школьников, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, в волосах содержание урана тория и стронция выше установленной нормы (ПДК) выявлено у 98,2%, 17,96%, и 17,36% школьников соответственно. Превышение нормы содержания радионуклидов урана и тория составило в 2,8 и 1,5 раза. По сравнению с контрольной группой у школьников I группы содержание U было в 4 раза выше, Th – в 6,5 раз выше и Sr выше в 8,9 раз.

Таким образом, для профилактики патологии щитовидной железы необходимо:

1. Запретить детям купаться в речной воде, загрязненной радионуклидами.
2. Обеспечить население чистой питьевой водой.
3. Для установления других радионуклидных источников попадания радионуклидов в организм, в том числе волос, провести дальнейшие исследования продуктов питания местного происхождения.
4. Провести рекультивацию радиоактивных хвостохранилищ и отвалов для окончательного решения вопроса.

Полученные результаты могут служить сравнительным материалом для работ по мониторингу состояния окружающей среды и определения степени воздействия токсичных элементов на население, проживающее в различных геохимических районах и экологических условиях, а также могут быть использованы для разработки региональных нормативов содержания элементов в волосах детей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Ненадкевич К.А. «Туранит и алаит, два новых ванадиевых минерала». *Изв. Императорской Академии наук*, (1909), 3, 185–187.
2. Ненадкевич К. А. Волчков П.А. (1926). О новом минерале - тангите из Тюямуяна. *ДАН СССР, Сер. А*, март, 43–46.
3. Ферсман А.Е. (1924). Тюя-Муюнский радиевый рудник (Из впечатлений поездки весной 1924 года), *Природа*, (1-6), 57–88.
4. Ферсман А.Е. (1925). Тюя-Муюнское месторождение радиевых руд в Фергане. Отчет научн. эксп. 1924 г. *Тр. Научн.-техн. Отд. ВСНХ*, (74)
5. Солодовникова Л.Л. Бариты Тюя-Муяна, (1928). *Тр. по изучению радия*. 3, 93–104
6. Кириков А.П. (1929). Тюя-Муюнское месторождение радия. *Труды Геол. комитета, Новая серия*, 181.
7. Юдичев М.М. (1940). Новые данные о геол. строен. и персп. [Канского м-ния]. *Сов. геология*, (7), 57–62; со схем.
8. Алешин Ю.Г. Торгоев И.А. Лосев В.А. (2000). *Радиационная экология Майлуу-Суу*. Бишкек: «Илим», 96 с.
9. Stajniko, A., Tuhvatshin, R., Suranova, G., Mazej, D., Šlejkovec, Z., Falnoga, I., Krušič, Ž., Lespukh, E., & Stegnar, P. (2020). Trace elements and ALAD gene polymorphisms in general population from three uranium legacy sites – A case study in Kyrgyzstan. *Science of The Total Environment*, 719, 134427 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134427>
10. *Мониторинг, прогнозирование опасных процессов и явлений на территории Кыргызской Республики (2021)*. (Изд. 18-е с изм. и доп.), Бишкек.: Министерство Чрезвычайных Ситуаций КР, - 819 с.
11. Айталиев А. (2003). *Программа действий по комплексному обеспечению радиационно-экологической безопасности населения и территории Кыргызской Республики (на период с 2003-2015)*, Бишкек: «Илим», 5 с.
12. Борисова Н.А. Рахимкулов А.С. Абдрахманова Е.Р. (2011) Содержание химических элементов в волосах человека и регионах Южного Урала. *Вестник ОГУ* 134(15), 28–31.
13. Bencko, V. (1995). Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in occupational and environmental settings. *Toxicology*, 101, 29–39.
14. Yang, L., Wang, W., Hou, Sh., Williams P.W. & Peterson P.J. (2002). Arsenism Clinical Stages and their Relation with Hair Arsenic Concentration of Residents of Bayinmaodao Rural District, Inner Mongolia, China. *Environmental geochemistry and health* 24, 337-348, <https://doi.org/10.1023/A:1020503600916>
15. Джалилов А.П., Нурмухамедов Х.К., Джалилов П.С., Каратаев И. (2004). Нейтронно-активационный анализ волос у детей с дисплазией тазобедренного сустава. *Детская хирургия*, 3, 32–34.
16. Горгошидзе Б.Е., Харисчаришвили И.З. (2006). Вопросы медицинской элементологии и значение определения микроэлементов в биосубстратах для диагностики и профилактики заболеваний репродуктивной системы. *Экспериментальная и клиническая медицина*, 6(31), 60–63.
17. Харисчаришвили И.З., Горгошидзе Б.Е. (2006). Анализ микроэлементного состава волос рентгено-флуоресцентным методом и его значение в деле диагностики заболеваний человека. *Экспериментальная и клиническая медицина*, 7(32), 65–67.
18. Сетка А.Г. (2004). Кинетика тяжелых металлов в волосах и костной ткани населения урбанизированных территорий. *Вестник Омского Государственного Университета*, 4, Приложение биоэлементология, 78–79.

19. Zhuk, L.I., Danilova, E.A., Yashina, T.Yu., & Kist, A.A. (2001). Human Hair Composition in Environment Monitoring and Mapping. *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, 217–225.
20. Данилова Е.А., Зарединов Д.А., Кист А.А. и др. (2012). Оценки экологической обстановки в Ташкентской области с использованием ядерно-физических методов *Uzbek Journal of Physics*, 14(2), 124–130.
21. Данилова Е.А., Кист А.А., Осинская Н.С. (2017). *Экологический мониторинг некоторых районов Узбекистана и заболеваемость. В сборнике статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017»* Севастополь: СевГУ, С. 337–341.
22. Никитин А.И., Сергеев О.В., Суворов А.Н. (2016). *Влияние вредных факторов среды на репродуктивную, эндокринную системы и эпигеном*. Москва: Акварель, С. 212–230.
23. Айтматова Д.И. Воздействие отходов горнодобывающей промышленности на окружающую среду и население горного обрамления северной Ферганы: дис. канд. мед. наук. Бишкек: Кыргызский горно-металлургический институт им. У. Асаналиева, 2004, С. 24.
24. Тойчуева Г.Р. (2011). Параллели содержания в волосах радионуклидов и частота зоба у детей. *Вестник КРСУ*, 11(3), 178–180.
25. Тойчуева Г.Р. Клинико-лабораторные особенности зоба у школьников в условиях загрязнения окружающей среды радионуклидами и солями тяжелых металлов на юге Кыргызстана: дис. канд. мед. наук. Бишкек: Национальный центр охраны материнства и детства Кыргызского государственного медицинского института переподготовки и повышения квалификации Министерства здравоохранения Кыргызской Республики, 2017, С. 24.
26. Белеков Т.Б., Жунушов А.Т., Быковченко Ю.Г., Исмаилова Ж.И. (2005) *Биологический мониторинг урана в организме сельскохозяйственных животных геохимических провинций Кыргызстана. Биотехнология в мире животных и растений. В сб. трудов под общей ред. А.Т. Жунушова*. Бишкек: Ин-т биотехнология НАН КР. С. 238–243.
27. Барановская Н.В., Игнатова Т.Н., Рихванов Л.П. (2010). Уран и торий в органах и тканях человека. *Вестник Томского государственного университета*, 339, 182–188.

References:

1. Nenadkevich, K.A. (1909). Turanite and alaite, two new vanadium minerals. *Izv, Imperial Academy of Sciences*, 3, 185–187 (in Russ.).
2. Nenadkevich, K.A. & Volchkov, P.A. (1926). About a new mineral – tangeit (tangeit - Dangi, the name of the area where Radium-Tuyamuyun was obtained) from Tuyamuyun, - *DAN USSR, Ser, A, March*, 43–46 (in Russ.).
3. Fersman, A.E. (1924). Tuuya-Muyun radium mine (From the impressions of the trip in the spring of 1924), *Priroda*, No. 1-6, 57-88 (in Russ.).
4. Fersman, A.E. (1925). *Tuuya-Muyun deposit of radium ores in Fergana, Scientific expedition report, 1924. Sci.-techn. works, dep, VSNKh*, 74, P. 38, (in Russ.).
5. Solodovnikova, L.L. (1928). Tuuya-Muyun Barites - *Sci. works on radium studies*, 3, 93–104 (in Russ.).
6. Kirikov, A.P. (1929). Tuuya-Muyun radium deposit – L. *Geological Committee Proceedings, New series*; 181. (in Russ.).
7. Yudichev, M.M. (1940). New data on geology, structure and prospects [Kansk deposit site] - *Soviet geology*, 7, 57–62 from the schemes] (in Russ.).
8. Aleshin, Yu.G., Torgoev, I.A., & Losev, V.A. (2000). *Radiation ecology of Mailuu-Suu*, Bishkek: “Ilim” (in Russ.).
9. Stajnko, A., Tuhvatshin, R., Suranova, G., Mazej, D., Šlejkovec, Z., Falnoga, I., Krušic, Ž., Lespukh, E., & Stegnar, P. (2019). Trace elements and ALAD gene polymorphisms in general

- population from three uranium legacy sites – A case study in Kyrgyzstan. *Science of The Total Environment*, 719, 134427 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134427>
10. Monitoring, forecasting of dangerous processes and events on the territory of the Kyrgyz Republic (2021). Bishkek: *MChS KR*, 819 pp. (in Russ.).
 11. Aytaliev, A. (2003). *Program of actions for the comprehensive provision of radiation and environmental safety of the population and the territory of the Kyrgyz Republic (for the period from 2003-2015)*, Bishkek: “Ilim”, P. 5 (in Russ.).
 12. Borisova, N.A., Rakhimkulov, A.S., & Abdrakhmanova, E.R. (2011). The content of chemical elements in the human hair and in the regions of the Southern Urals *Vestnik OSU 15(134)* 28–31 (in Russ.).
 13. Bencko, V. (1995). Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in occupational and environmental settings. *Toxicology*, 101, 29–39.
 14. Yang, L., Wang, W., Hou, Sh., Williams P.W. & Peterson P.J. (2002). Arsenism Clinical Stages and their Relation with Hair Arsenic Concentration of Residents of Bayinmaodao Rural District, Inner Mongolia, China. *Environmental geochemistry and health* 24, 337-348, <https://doi.org/10.1023/A:1020503600916>
 15. Jalilov, A.P., Nurmukhamedov, H. K., Jalilov, P.S., & Karataev, I. (2004). Neutron activation analysis of hair in children with hip dysplasia. *Children's surgery*, 3, 32–34 (in Russ.).
 16. Gorgoshidze, B.Ye. & Kharischarishvili, I.Z. (2006). Questions of medical elementology and the importance of determining trace elements in biosubstrates for the diagnosis and prevention of diseases of the reproductive system. *Experimental and Clinical Medicine* 6(31), 60–63 (in Russ.).
 17. Kharischarishvili, I.Z. & Gorgoshidze, B.E. (2006). Analysis of the microelement composition of hair by the X-ray fluorescence method and its importance in the diagnosis of human diseases. *Experimental and Clinical Medicine*, 7(32), 65–67 (in Russ.).
 18. Setko, A.G. (2004). Kinetics of heavy metals in hair and bone tissue of the population of urbanized territories. *Bulletin of the Omsk State Universit*, 4, Supplement - bioelementology, P. 78–79 (in Russ.).
 19. Zhuk, L.I., Danilova, E.A., Yashina, T.Yu., & Kist A.A. (2001). Human Hair Composition in Environment Monitoring and Mapping. *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, 217–225.
 20. Danilova, E.A., Zaredinov, D.A., Kist A.A. et al. (2012). Assessments of the ecological situation in the Tashkent region using nuclear physics methods. *Uzbek Journal of Physics*, 14(2), 124–130.
 21. Danilova, E.A., Kist, A.A., & Osinskaya, N.S. (2017), Environmental monitoring of some regions of Uzbekistan and morbidity *In a collection of articles based on the materials of the scientific and practical conference with international participation “Environmental, industrial and energy security – 2017”*. Sevastopol: SevGU, P. 337–341.
 22. Nikitin, A.I., Sergeev, O.V., & Suvorov, A.N. (2016). Influence of harmful environmental factors on the reproductive, endocrine systems and epigenome M: Akvarel, P. 212–230.
 23. Aitmatova, D.I. (2004). The impact of mining waste on the environment and the population of the mountainous area of northern Fergana: (PhD thesis), Kyrgyz Mining and Metallurgical Institute named after U. Asanaliev, 2004, P.24.
 24. Toichueva G.R. (2011). Parallels of the content of radionuclides in hair and the frequency of goiter in children. *KRSU Bulletin*, 11 (3), P. 178-180.
 25. Toichueva G.R. (2017) Clinical and laboratory features of goiter in schoolchildren in conditions of environmental pollution with radionuclides and salts of heavy metals in southern Kyrgyzstan. (PhD thesis), National Center for Maternity and Childhood Protection of the Kyrgyz State Medical Institute for Retraining and Advanced Training of the Ministry of Health of the Kyrgyz Republic, Bishkek. 2017, P.24.
 26. Belevkov T.B., Zhunushov A.T., Bykovchenko Yu.G., & Ismailova Zh.I. (2005). Biological monitoring of uranium in the body of farm animals of the geochemical provinces of

Kyrgyzstan. *Biotechnology in the world of animals and plants. Proceedings*. Bishkek: Institute of Biotechnology, NAS KR. 238–243.

27. Baranovskaya N.V., Ignatova T.N., & Rikhvanov L.P. (2010). Uranium and thorium in human organs and tissues. *Bulletin of Tomsk State University*, 339, 182–188.



Грудное молоко как биологический маркер для определения загрязнения окружающей среды хлорорганическими пестицидами в условиях юга Кыргызстана

*А. У. Тойчуева¹, К. Ш. Сакибаев², Т. Р. Паизилдаев¹, Л. В. Жилова¹,
Р. М. Тойчуев¹✉*

¹Институт медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика, e-mail: impnankr@gmail.com

²Медицинский факультет Ошский Государственный Университет, г. Ош, Кыргызская Республика

Поступила в редакцию: 05.04.2021 г.; после доработки: 20.05.2021 г.; принята в печать: 31.05.2021 г.

Аннотация – В статье приведены полученные данные по выявлению скрытых почвенных очагов хлорорганических пестицидов, в том числе альдрина и гептахлора, находящихся на территории Ошской и Джалал-Абадской области Кыргызской Республики. В качестве биомаркеров исследована 161 проба грудного женского молока, 40 проб коровьего молока, а также 96 проб почвы на содержание высокотоксичных альдрина и гептахлора. Альдрин и гептахлор обнаружены как в грудном молоке женщин, проживающих вблизи ядохимикатного могильника и хлопкосеющих зон, где находятся остатки ядохимикатных складов и агроаэроплощадок, так и в пробах коровьего молока из тех же зон.

Ключевые слова: биомаркер, альдрин, гептахлор, грудное молоко, коровье молоко, ядохимикатный могильник, склады.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

Breast milk as a biological marker for determining the pollution of the environment with organochlorine pesticides in southern Kyrgyzstan

*Asel U. Toichueva¹, Kyial Sh. Sakibaev², Timur R. Paizildaev¹,
Lyudmila V. Zhilova¹, Rakhman M. Toichuev¹✉*

¹Institute of Medical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, e-mail: impnankr@gmail.com

²Faculty of Medicine, Osh State University, Osh, Kyrgyz Republic

Received: April 05, 2021; Revised: May 20, 2021; Accepted: May 31, 2021

Abstract – The article presents the data obtained for determining the hidden soil foci of organochlorine pesticides (OCPs) – aldrin and heptachlor, located on the territory of Osh and Jalal-

Abad Regions of the Kyrgyz Republic. As biomarkers, a total of 161 breast milk samples, 40 cow's milk samples, as well as 96 soil samples were examined for the content of highly toxic aldrin and heptachlor. Aldrin and heptachlor were found in BM of women living near the pesticide burial site and cotton-growing areas, where the remains of pesticide storehouses and agro-airstrips are located, as well as in cow's milk samples from the same areas.

Keywords: biomarker, aldrin, heptachlor, breast milk, cow's milk, pesticide burial site, storehouses.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что хлорорганические пестициды (ХОП): 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), гексахлорциклогексан (ГХЦГ), гептахлор, гексахлоран, альдрин имеют высокую токсичность, медленный метаболизм в природных объектах, свойство биоаккумуляции. При оценке и прогнозировании опасности ХОП определяющим является их персистентность во внешней среде, кумулятивные свойства и отдаленные последствия. В связи с очень медленным разрушением пестициды накапливаются во внешней среде и переносятся на большие расстояния потоками воздуха, воды и организмами.

Согласно санитарно-гигиеническим нормативам, принятым в СССР в 1987 году [1, 2], не допускается содержание/наличие альдрина и гептахлора в продуктах питания, а также в организме людей, в связи с их высокой токсичностью. Альдрин – инсектицид, химическое название пестицида - 1,2,3,4,10,10-гексахлоро-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4-эндо,экзо-5,8-диметанофталин. Гептахлор (гептазол, гептанал, велзикол-104) - протравитель семян, инсектицид 1,4,5,6,7,8,8-гептахлоро-3а,4,7,7а-тетаргидро-4,7-метано-1Н-инден [1].

Более 30 лет в сельском хозяйстве (с/х) юга Кыргызстана ХОП не применяются. Тем не менее, их остатки до сих пор обнаруживаются в окружающей среде и биосреде, и, в том числе, в грудном молоке (ГМ) кормящих женщин [3]. Чаще всего это ГХЦГ (α -, β -, γ - изомеры), ДДТ, 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЕ), 4,4'-Дихлордифенилдихлорэтан (ДДД).

Источниками ХОП в условиях юга Кыргызстана являются [4]:

- два могильника с захороненными ядохимикатами (я/х), расположенные в Сузакском районе Джалал-Абадской области;
- 45 площадок для с/х авиации с остатками хранившихся там пестицидов;
- 183 склада, на которых ранее хранились ядохимикаты;
- некоторые территории, так называемые «чумные зоны», где ХОП применялись в борьбе с блохами сурков - переносчиков чумы;
- поля, где раньше выращивали технические культуры хлопок и табак и где для обработки применялись ХОП.

После передачи в 1998 году земель в частную собственность, местные жители стали выращивать овощи, фрукты, бахчевые, зернобобовые, кормовые и другие культуры на полях, где ранее выращивались технические культуры - хлопок и табак, т.е. на полях, загрязненных ХОП [4].

Известно, что пестициды вообще и ХОП в частности, - накапливаются и переносятся по пищевым (трофическим) цепям. Теплокровные животные и

человек, в этом смысле, находятся в конце такой цепи. Поэтому молоко животных является оптимальным интегральным биотестом или биомаркером для установления загрязнения окружающей среды, воды, растительного мира и воздуха [5, 6]. ГМ отличается неинвазивным характером отбора проб и является удобным интегральным показателем, уже несколько десятков лет используемым для мониторинга различных видов загрязнения и оценки их влияния на здоровье женщин, новорожденных и детей [7]. Контроль этого параметра поможет сэкономить средства, затрачиваемые на проведение многочисленных исследований почвы и воды для выявления источника загрязнения окружающей среды экотоксикантами.

В обследованных нами образцах, взятых из окружающей среды и биосреды на юге Кыргызстана, в разных зонах δ -изомер ГХЦГ и дильдрин не выявлены. Не выявлены гептахлор и альдрин [4] в образцах ГМ, взятых у кормящих женщин из сельской местности со здоровыми детьми, проживающими вблизи некоторых бывших складов, агроаэропортов для ядохимикатов Ноокенского района сельской управы (с/у) Сакалды и Ууру-Жар с/у Бурганды [7]; а также в образцах, взятых с территории могильника Ак-Чабыр, мест бывших складов ядохимикатов, расположенных в с/у Ак-Таш, с/у Кызыл-Байрак Кара-Сууйского района Ошской области.

В образцах ГМ в группе городских женщин с новорожденными детьми с тяжелой патологией было обнаружено 8 видов ХОП: α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ, альдрин и гептахлор. У самих женщин, также наблюдались патологии [3].

Цель данного исследования – установить источники альдрина и гептахлора в окружающей среде путем проведения биомониторинга с использованием ГМ кормящих женщин. Установление источников загрязнения окружающей среды альдрином и гептахлором даст возможность устранить попадание их в организм и продукты питания, ограничить использование населением загрязненной земли для выращивания культур, используемых в продуктах питания, а в дальнейшем поможет в проведении ремедиации почвы. В практической медицине позволит принять меры защиты населения, и, прежде всего, женщин и детей, и в последующем, снизить уровень заболеваемости населения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выявления альдрина и гептахлора в почве был проведен анализ 96 проб, отобранных вблизи мест бывших складов, могильника и агроаэроплощадок с ядохимикатами, а также для контроля вдали от этих мест. Проанализированы 40 проб молока коров и 161 проба ГМ кормящих женщин, проживающих в данной местности: Сузакский район Джалал-Абадской области - вблизи могильника Таш-Бака; Араванский район (хлопкосоющая зона) Ошской области; вблизи бывших складов и агроаэроплощадок; село Нурабад, села Туя-Моюн и Туя-Моюн 2; Кара-Сууйский район, села Ак-Таш и Сарай и чистая зона - соседнее село Монок, расположенное в 6–8 км от я/х склада и агроаэроплощадки, Ноокатский район (табакосоющая зона) - село Аэропорт и

село Каш-Калдак, расположенное в 10 км от агроаэропорта и я/х склада; Узгенский район (в настоящее время в основном рисосеющая зона) и село Яссы, расположенное на расстоянии 1–2 км от я/х склада.

Ранее нами было показано, что у сельских женщин *со здоровыми детьми* во всех зонах альдрин, дильдрин, гептахлор и δ -изомер ГХЦГ в ГМ отсутствуют [7], а у женщин *с больными детьми*, проживающих в городских условиях, наряду с α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ; 4,4'-ДДЕ; 4,4'-ДДД; 4,4'-ДДТ одновременно выявлены и альдрин и гептахлор, не выявлены δ -изомер ГХЦГ и дильдрин [3].

Учитывая это, были отобраны кормящие женщины, у которых новорожденные дети (до 28 дней) были больны с рождения. Диагнозы у детей – лекарственный и токсический гепатит, также отмечались вздутие живота, срыгивания, рвота, недоношенность, потеря веса, дисбактериоз, энцефалопатия, гипотрофия, анемия, врожденная патология. Для выявления среди новорожденных диагноза «гепатит» неустановленной этиологии, были проанализированы 2374 случая заболевших и поступивших в стационар детей Ошской области. Диагноз был подтвержден в 36 случаях, что составило 1,52% от числа обследованных.

Из этих 36 больных:

- 11 проживали вблизи бывших складов и агроаэроплощадок в Араванском районе, из них непосредственно проживали:
 - 4 в селе Нурабад,
 - 4 в селе Туя-Моюн
 - 3 в соседних селах.

9 проживали вблизи бывших складов и агроаэроплощадки сел Ак-Таш и Сарай Кара-Сууйского района Ошской области. На складе в селе Сарай хранится более 90 тонн остатков устаревших пестицидов, собранных по проекту Мелиоконтакт (рис. 1). Со слов жителей близлежащих населенных пунктов, в летнее время ощущается сильный запах, вызывающий тошноту, головокружение.

- 2 проживали вблизи бывших складов и агроаэроплощадок Узгенского района, который до 1998 года был табакосеющим районом, а после 1998 года стал рисосеющим районом.
- 3 проживали вблизи бывших складов и агроаэроплощадок в Ноокатском районе, который ранее был табакосеющей зоной, а в данное время является зоной, где выращиваются разные «продуктовые» и кормовые, технические культуры.
- 11 проживали в г. Ош и все они употребляли продукты питания из хлопко- и табакосеющих районов.

Таким образом, все дети проживали в хлопко- и табакосеющих зонах Ошской области, т.е. зонах, загрязненных пестицидами. В то же время случаев одновременного обнаружения лекарственного/токсического гепатитов и вышеперечисленных патологий среди детей, поступивших в стационар из зон,

где нет складов, могильника, агроаэроплощадок с ядохимикатами, зафиксировано не было.

Установлено, что женщины из г. Ош, в ГМ которых были выявлены альдрин и гептахлор, употребляли овощи, бахчевые, фрукты и мясомолочные продукты, купленные на центральном базаре (рынке) у определенных торговцев [7]. При опросе/анкетировании выяснилось, что из 11 женщин 7 употребляли продукты из Араванского района сельской управы (с/у) Нурабад.



а)



б)

Рис. 1. Село Сарай. Склады ядохимикатов (а, б)
Fig.1. The village of Saray. Warehouses of pesticides

Кроме того, было обследовано ГМ матерей, проживающих в Сузакском районе Джалал-Абадской области вблизи могильника Таш-Бака. Во время выполнения проекта ГЭФ/ЮНЕП № GEL-2328-2971-4714 в 2004 году установлено, что в этом могильнике захоронено 69,5 тонн альдрина [8]. В данное время ядохимикаты из этих могильников селевыми потоками и через фильтрацию попадают в реку Сыр-Дарью, о чем свидетельствует проведенные нами в 2008 и 2011 годах исследования [9, 10].

Распределение обследованных женщин по группам

В I группу вошли 16 женщин, проживающие в селах Бостон и Кызыл-Туу, расположенных на расстоянии 3 и 5–8 км от мало исследованного могильника Таш-Бака (Сузакский район Джалал-Абадской области).

Из 16 женщин, у которых были отобраны пробы ГМ проживали:

- 6 вблизи водотока, протекающего через могильник,
- 10 – вдали от водотока (см. рис. 3 – 5 в разделе «Результаты и обсуждение»).

Взяты 5 проб коровьего молока. Из них:

- 2 пробы от коров, которые паслись вблизи водотока из могильника (село Бостон)
- 3 пробы от коров, которые паслись вдали от могильника (село Кызыл-Туу).

Пробы почвы для анализа брали с отстойных мест селевых потоков с могильника Таш-Бака, указанного на рис. 4. Взяты 8 проб из них:

- 2 пробы – по ходу водотока в отстойных местах в 1 и 3 км (рис. 4),
- по 2 пробы – справа и слева на расстоянии 1 и 3 км от отстойных мест,
- 2 пробы – рядом с могильником, где выращивается богарная пшеница (рис. 5).

Во II группу вошли 43 женщины из Араванского района, проживающие вблизи бывших складов и агроаэроплощадок. Взято 29 проб ГМ у женщин, проживающих на расстоянии от 500 метров до 2 км от мест бывших я/х складов (села Нурабад и Туя-Моюн) и 14 проб ГМ у женщин, проживающих в селе Туя-Моюн 2 той же с/у, расположенном на расстоянии в 2,5 – 5 км от склада и агроаэроплощадки.

Также были исследованы: коровье молоко – 7 проб (из них 2 вдали от склада и агроаэроплощадки (село Туя-Моюн 2) и почва – 36 проб (из них 4 – из «чистой» зоны – село Туя-Моюн 2).

В селе Нурабаде взяли 17 проб ГМ, из них:

- 5 проб у женщин, проживающих ниже бывшего склада с ядохимикатами по течению водотока, с западной стороны,
- 5 – выше склада с восточной стороны,
- 3 – с севера
- 4 – с юга.

Коровье молоко на исследование не брали, т.к. местное население не держит коров. Также были проанализированы 16 проб почвы, отобранных с четырех сторон с учетом водотока.

В селе Туя-Моюн Араванского района было отобрано 26 проб ГМ и 7 проб коровьего молока, 12 проб почвы с учетом водотока по отношению к складу. Эта группа в зависимости от расстояния я/х склада и агроаэроплощадки разделена на 2 подгруппы:

Подгруппа II-а (село Туя-Моюн Араванского района) вблизи мест бывших склада с я/х и агроаэроплощадки ГМ – 12 проб, коровье молоко – 5 проб и почва – 8 проб.

Подгруппа II-б (село Туя-Моюн 2 Араванского района), расположенном в 2-2,5 км от я/х склада и агроаэроплощадки, т.е. в «чистой» зоне, было отобрано 14 проб ГМ, 2 пробы коровьего молока и 4 пробы почвы.

В III группу вошли женщины из Кара-Сууйского района. Отобрано 53 пробы ГМ, 7 проб коровьего молока, 16 проб почвы (села Ак-Таш и Сарай и чистая соседняя зона – село Монок, расположенное в 6 – 8 км от я/х склада и агроаэроплощадки).

Подгруппа III-а из них 34 пробы ГМ женщин, проживающих вблизи складов и агроаэроплощадки с я/х (село Ак-Таш – 15 проб, село Сарай – 19 проб), 4 пробы коровьего молока и 12 проб почвы из этих же зон.

Подгруппа III-б из условно «чистой» зоны (село Монок Кара-Сууйского района) – 19 проб ГМ, 3 пробы коровьего молока и 16 проб почвы.

В IV группу вошли 24 женщины, проживающие в Ноокатском районе. Из этой местности взят 21 анализ коровьего молока, 21 анализ почвы с территории, где выращивался табак.

В подгруппе IV-а (село Аэропорт Ноокатского района) – 13 проб ГМ и 12 проб коровьего молока и 15 проб почвы.

В подгруппе IV-б с другого населенного пункта (село Каш-Калдак Ноокатского района, расположенное в 10 км от агроаэропорта и мест я/х

складов), т.е. где не было я/х склада и агроаэроплощадки, 11 проб ГМ, 8 проб коровьего молока и 6 проб почвы.

В V группу вошли 25 женщин, проживающих в Узгенском районе Ошской области.

В подгруппе V-a – (село Яссы Узгенского района, расположенное на расстоянии 1-2 км от я/х склада) - взято 15 проб ГМ и 10 проб почвы с рисовых полей.

В подгруппе V-б – (село Яссы Узгенского района, расположенное на расстоянии 1-2 км от я/х склада) – взято 10 проб ГМ и 5 проб почвы с ячменных полей.

На рисунке 2 представлена карта расположения населенных пунктов в южных районах Кыргызской Республики.

Анализы ГМ, коровьего молока и почвы на содержание альдрина и гептахлора

Грудное молоко для микробиологических и токсикологических исследований брали согласно методической рекомендации ЦНИИЭ МЗ, МНИИЭиМ, ЦОЛИУВ, НИИ педиатрии и детской хирургии [11]. Для анализа использовали утреннюю переднюю (первоначальную) и заднюю (остаточную) порцию ГМ в количестве 10 мл в стерильную одноразовую пробирку с крышкой, в контейнере доставляли в лабораторию в течение 50 – 150 мин. Определение содержания в ГМ хлорорганических пестицидов проводили согласно методической рекомендации [12]. Проанализирована 161 проба.

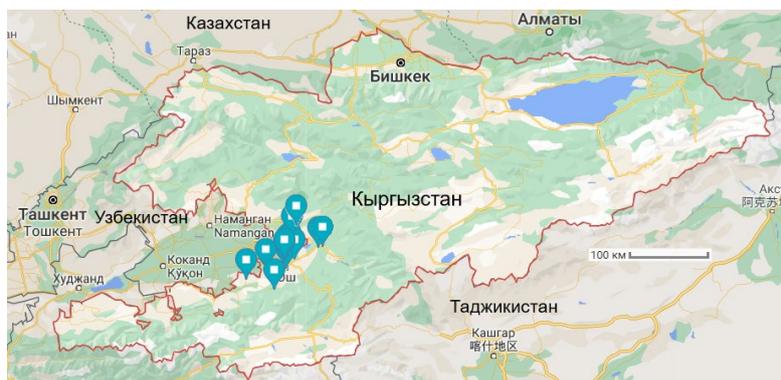
Для анализа коровьего молока брали утреннюю, среднюю и последнюю порции молока. Проанализировано 40 проб.

Содержание в почве определяли согласно [1]. Проанализировано 96 проб.

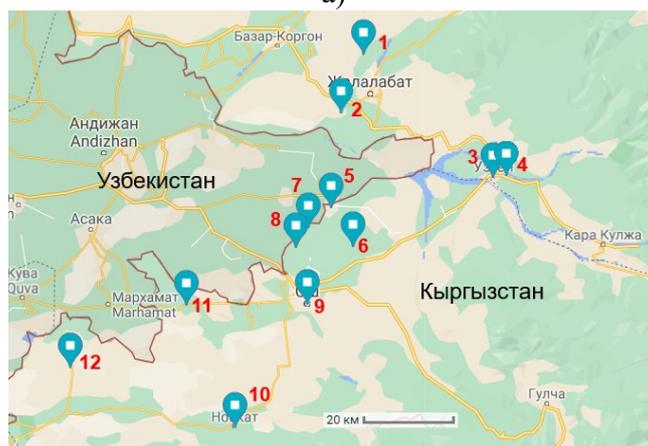
Анализы проводились на газовом хроматографе «Цвет-500 М», (г. Дзержинск, Россия, 1990 г. выпуска, модернизированный, с программным обеспечением).

Определяли содержание следующих пестицидов: α -, β -, γ - изомеры ГХЦГ, ДДТ, Метаболиты ДДТ: ДДД и ДДЕ, альдрин, дильдрин, гептахлор.

Грудное молоко анализировалось хроматографическим методом на содержание гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гептахлора, алдрина, ДДТ и его метаболитов ДДЕ и ДДД. Пробоподготовку осуществляли сжиганием молока концентрированной серной кислотой, затем экстрагировали хлорорганические пестициды гексаном. Объединенные гексановые экстракты очищали концентрированной серной кислотой, отмывали дистиллированной водой, осушали безводным сульфатом натрия, упаривали на ротационном испарителе и хроматографировали на газовом хроматографе «Цвет-500 М», (г. Дзержинск, Россия, 1990 г. выпуска, модернизированный, с программным обеспечением) с электронно-захватным детектором. В испаритель хроматографа вводили 5 мкл экстракта.



а)



б)

Рис. 2. Карта расположения населенных пунктов в южных районах Кыргызской Республики. а) на карте Кыргызстана; б) на карте южной части Кыргызстана населенные пункты:

1. – село Бостон Сузакского р-на, (40°50'49.2"N 73°14'35.7"E)
2. – г. Сузак – районный центр (40°54'53.0"N 72°54'14.4"E)
3. – г. Узген – районный центр (40°46'20.9"N 73°17'35.5"E)
4. – село Яссы Узгенского р-на (40°46'56.0"N 73°20'52.3"E)
5. – Кара-Суу – районный центр (40°42'26.2"N 72°52'34.1"E)
6. – село Сарай Кара-Сууйского р-на (40°37'40.5"N 72°56'09.2"E)
7. – село Ак-таш Кара-Сууйского р-на (40°40'03.5"N 72°49'04.3"E)
8. – село Монок Кара-Сууйского р-на (40°37'53.2"N 72°47'09.8"E)
9. – г. Ош – областной центр (40°31'41"N 72°47'54"E)
10. – г. Араван – районный центр (40°30'53.2"N 72°30'00.4"E)
11. – г. Ноокат – районный центр (40°16'04.8"N 72°37'11.0"E)
12. – село Туя-Моюн Араванского р-на (40°23'15"N 72°11'51"E)

Fig. 2. Map of the location of settlements in the southern regions of the Kyrgyz Republic. а) on the map of Kyrgyzstan; б) on the map of the southern part of Kyrgyzstan settlements:

1. – Boston village, Suzak district, (40°50'49.2"N 73°14'35.7"E)
2. – Suzak town – a district center (40°54'53.0"N 72°54'14.4"E)
3. – Uzgen town – district center (40°46'11"N 73°18' 2"E)
4. – Yassy village, Uzgen district (40°46'56.0"N 73°20'52.3"E)
5. – Kara-Suu town – district center (40°42'26.2"N 72°52'34.1"E)
6. – Saray village, Kara-Suu district (40°37'40.5"N 72°56'09.2"E)
7. – Ak-tash village, Kara-Suu district (40°40'03.5"N 72°49'04.3"E)
8. – Monok village, Kara-Suu district (40°37'53.2"N 72°47'09.8"E)
9. – Osh city – regional center (40°31'41"N 72°47'54"E)
10. – Aravan town – district center (40°30'53.2"N 72°30'00.4"E)
11. – Nookat town – district center (40°16'04.8"N 72°37'11.0"E)
12. – Tuya-Moyun village, Aravan district (40°23'15"N 72°11'51"E)

Использовалась набивная колонка диаметром 3 мм, длиной 2 метра, заполненная сорбентом Хроматон N-AW-DMCS, размером 0,16–0,20 мм плюс жидкая фаза 5% OV-17. Температура колонки 190°C, температура испарителя 220°C, температура детектора 250°C, скорость газоносителя 50 мл/мин. Время удерживания/экспозиции α -ГХЦГ – 1,15 мин, β -ГХЦГ – 1,35 мин, γ -ГХЦГ – 1,48 мин, 4,4'-ДДЕ – 6,50 мин, 4,4'-ДДД – 8,50 мин, 4,4'-ДДТ – 9,55 мин, альдрин – 3,20 мин, гептахлора – 2,50 мин.

Для определения содержания ХОП в почве: гексахлорциклогексана (ГХЦГ и его изомеров α -, γ -, β - δ -), гептахлора, альдрин, дильдрин, ДДТ и его метаболитов – ДДЕ и ДДД, образцы почвы брали квадратной лопатой до глубины 20 см, одинаковой толщиной и диаметра до глубины пробы почвы, из каждого могильника и бывших мест складов, агроаэроплощадок, из различных частей обследуемого объекта из 5 точек (одна точка в центре могильника и по краям могильника из четырех точек: по восточной, западной, северной и южной части по 200 граммов всего 1 кг. Взятые пробы почвы измельчали до однородной массы, тщательно мешали мешалкой, удаляли камни, остатки растений. Усредняли образец почвы методом квартования. Навеска почвы 10 грамм.

Реактивы: н-гексан, ацетон, петролейный эфир, диэтиловый эфир (эфир для наркоза, для молока, мяса), сульфат натрия б/в (безводный), силикагель (активированный СК – силикогель) АСК (для очитки ДДТ, ДДЕ, ДДД) или серная кислота (для очистки), бензол, серная кислота химически чистая, особо чистая, азот особо чистый, этанол, диметилформамид, оксалат калия, хлороформ, стандартные растворы хлорорганических пестицидов.

Извлечение из почвы ХОП (ГХЦГ изомеры, ДДТ, ДДД, ДДЕ, альдрин и дильдрин) проведено:

- ацетоном (с дополнительным увлажнением почвы дистиллированной водой);
- смесью гексана и ацетона (увлажнение почвы хлористым аммонием).

Проводилась холодная экстракция (методом взбалтывания на аппарате для встряхивания в течение 1,5 часа).

Очистка образцов проводилась при комбинировании нескольких методов:

- колоночная очистка (с оксидом алюминия, силикагелем АСК)
- сернокислая очистка ($d = 1,83 \text{ г/см}^3$)

Хроматограф оснащен детектором ДПР (ДЕЗ), испарителем, термостатом колонок и термостатом детектора. Использовался газ «Азот» в баллоне.

Колонка металлическая размером: 1м x 22мм x 4мм. Сорбент Хроматон N-AW-DMCS (0,16–0,20 мм) жидкой фазы: 5% OV-17. Газ носитель через колонку 30 мл/мин.

Температура термостата колонок: 190°C. Температура испарителя: 230°C. Температура детектора: 240°C.

Статистическую обработку полученных результатов проводили с применением методов вариационной статистики, рекомендованных для медико-биологических исследований, на ПК Pentium CoreDuo. Результаты обработаны при помощи пакетов MS Access 2003 и MS Excel 2007 для Windows XP, BIostat.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ
Проведенные анализы на содержание ХОП

Результаты анализов ГМ

В I группе из 16 обследованных женщин ХОП в ГМ обнаружены у 100% женщин, у двух из них (13%) выявлен альдрин.

Из 6 проб ГМ женщин, проживавших в селе Бостон, расположенном на расстоянии 3 км ниже я/х могильника Таш-Бака, альдрин и гептахлор обнаружены в двух случаях (33,3%). Обе женщины проживали в непосредственной близости от селевых потоков, в то же время у 10 женщин, проживающих в селе Кызыл-Туу, расположенном в 8 – 10 км от могильника, альдрин и гептахлор не выявлены.

Результаты 6 проб ГМ на содержание ХОП, взятых у женщин, проживающих вблизи могильника и вблизи водотока Таш-Бака Сузакского р-на Кызыл-Тууйской с/у села Бостон приведены в таблице 1.

Результаты анализов коровьего молока

Из 5 проб коровьего молока альдрин обнаружен в 2 пробах (40,0%), гептахлор – в 1 случае, что составило 20,0%. Обе коровы паслись на пастбище вблизи с селевыми потоками. В 3 пробах, взятых у коров, пасущихся вдали от селевых потоков, альдрин и гептахлор не выявлены. Концентрация альдрина в коровьем молоке составила 0,0032 и 0,0053 мг/л, гептахлора – 0,0023 мг/л, т.е. в одной пробе были одновременно выявлены альдрин и гептахлор. Концентрация в коровьем молоке альдрина составила $M=0,00425$ мг/л, гептахлора – $M=0,0023$ мг/л, т.е. концентрация в коровьем молоке альдрина – в 1,7, а гептахлора – в 2,6 раза ниже, чем в ГМ женщин. При анализе причин выяснилось, что эти коровы паслись не только вблизи могильника по ходу водотока, но и на другом пастбище.

Таблица 1. Результаты анализа 6 проб ГМ на содержание ХОП, взятых у женщин, проживающих вблизи могильника и вблизи водотока Таш-Бака

Table 1. The results of OCPs test of 6 breast milk samples collected from women living in the vicinity of the pesticide burial site and Tash-Baka watercourse

Степень патологии у новорожденных и матерей	Содержание ХОП, мг/л								
	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	ДДЕ	ДДД	ДДТ	Гептахлор	Альдрин	Σ
средняя	0,14		0,08	0,004					0,224
тяжелая	0,11		0,005	0,08			0,0045	0,006	0,41
тяжелая	0,11	0,005	0,07	0,03		1,47			1,685
тяжелая	< 0,002	< 0,008	0,02	0,05		0,002			0,08
тяжелая		0,002	0,028				0,0078	0,009	0,0468
тяжелая			0,028	0,018	<0,001	0,008			0,55

Результаты анализов почвы

Из 8 проб почвы альдрин и гептахлор выявлены в 2 образцах (взяты в двух разных точках), что составило 25,0%, оба взяты по ходу селевых потоков

на расстоянии 1 и 3 км ниже от могильника в «отстойном» месте водотока. Альдрин – 0,76 и 0,85 мг/кг ($M=0,805$ мг/кг) и гептахлор 0,065 и 0,069 мг/кг ($M=0,067$ мг/кг). Но по сравнению с почвой в ГМ и коровьем молоке концентрация альдрина и гептахлора на один и два порядка ниже, чем в почве. Это объясняется характером питания женщин и употреблением продуктов питания местного происхождения, у животных – ареалом выпаса и сорбцией растениями ХОП из почвы, но этот вопрос требует более детального целенаправленного исследования по культурам (т.е. нужно определить, какие растения больше сорбируют альдрин и гептахлор из почвы).

Места взятия анализов приведены на рисунках 3 – 5.



Рис 3. а) – Вывеска на могильнике Таш-Бака б), в), г) – виды могильника Таш-Бака.

Fig. 3. а) – A sign at the Tash-Baka burial ground б), в), г) – views of the Tash-Baka burial ground.

Образцы почвы, были взяты с пшеничного поля, расположенного по краю могильника Таш-Бака (рис. 3б) (видна проволока, ограждающая могильник)

За колючей проволокой, ограждающей могильник с я/х, посеяна пшеница на богарной земле, переданной как земельная доля бывшему колхознику (рис. 3 в, г).

В почве с этого поля альдрин и гептахлор не выявлены, т.к. вода на это поле стекала с поверхности могильника, а альдрин и гептахлор захоронены в глубине (до цементной плитки 8 метров, а почвенный покров выше цементной плитки на 0,5 метра (на рис 3б). Вода, попадая через ямы в могильник, указанный на рисунке 4 (а, б), вытекает из него наружу (рис. 5), в последующем впадая в реку Кугарт, а далее в Сыр-Дарью.



а)

б)

Рис. 4. Состояние могильника Таш-Бака (а, б).

Fig. 4. State of the Tash-Baka burial ground (a, b).

В отдельных местах могильника Таш-Бака во время зимне-весенних осадков образовались ямы, через эти ямы вода вытекает из могильника, образуя арыки, текущие в село Бостон Кызыл-Тууйской с/у, Сузакского района, а далее в реку Кок-Арт, впадающую в Кара-Дарью и Сыр-Дарью.



Рис. 5. Место взятия образцов почвы и отстойной воды из могильника Таш-Бака для анализов.

Fig. 5. Place of sampling of soil and sediment water from the Tash-Baka burial ground for analysis.

Во время весенних паводков вода из могильника Таш-Бака стекает вниз в реку Кугарт (рис. 5).

Результаты анализа почвы на содержание ХОП, взятых из могильника Таш-Бака, в таблице 2.

Таким образом, источником альдрина и гептахлора в с. Бостон, Кызыл-Тууйской с/у Сузакского района является могильник Таш-Бака.

II группа. Из 29 проб ГМ альдрин выявлен в 5 пробах (17,2%), гептахлор в 1 (3,45%), в 14 пробах ГМ женщин, проживающих в селе Туя-Моюн 2 (зоне без я/х) альдрин и гептахлор не выявлены.

Из проб коровьего молока коров, пасущихся вблизи склада и агроаэроплощадки, альдрин выявлен в 2 (40,0%) из 5 проб, гептахлор в 1 (20%).

Из 32 проб почвы, взятой вблизи я/х складов и агроаэроплощадки в 5 пробах выявлен альдрин, что составило 15,6% и гептахлор в 1 (3,1%), Те же ХОП, обнаруженные в почве, были выявлены в коровьем молоке и в ГМ.

Таблица 2. Результаты анализа почвы на содержание хлорорганических пестицидов, взятых из могильника Таш-Бака (Сузакский район, Джалал-Абадская область).**Table 2.** The results of OCPs test of soil samples collected from the Tash-Baka pesticide burial site.

Места взятия проб	Содержание ХОП, мг/л							
	α -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	β -ГХЦГ	ДДЕ	ДДД	ДДТ	Гептахлор	Альдрин
Почва по ходу селевых потоков, вытекающих из могильника в отстойные места 1 км с края от могильника (рис. 5)	0,97	0,98	0,45	2,9	1,4	2,1	0,65	0,76
Почва по ходу селевых потоков, вытекающих из могильника 3 км ниже края могильника, ровное место	0,78	0,89	0,54	1,99	1,76	1,97	0,69	0,85
Почва с правого края от могильника 1 км от водотока	0,98	0,17	-	1,66	0,63	0,98	-	-
Почва с левого края от могильника 1 км	0,75	0,09	-	0,86	-	1,65	-	-
Почва с правого края от могильника 3 км справа от водотока	0,56	0,093	-	0,156	-	0,27	-	-
Почва с левого края от могильника 3 км слева от водотока	0,87	0,15	-	0,22	-	0,21	-	-
Почва 10 м от края я/х могильника (с пшеничного поля) (рис. 3)	0,87	0,2	-	1,25	1,43	1,67	-	-
Почва с пшеничного поля 500 м от края я/х могильника (рис. 3)	0,7	0,12	-	1,12	1,13	1,1	-	-

По местностям: из 17 проб ГМ из села Нурабада альдрин выявлен в 3 (17,6%), а из 16 проб почвы – в 3 (18,8%) случаях. Концентрация альдрина в ГМ составила 0,003; 0,0064 и 0,0005 мг/л, $M=0,0033$ мг/л, в почве – 0,00043 мг/кг, 0,07 мг/кг и 0,0001 мг/кг, $M=0,02351$ мг/кг.

В то же время из села Туя-Моюн из 12 проб ГМ альдрин выявлен в 2 пробах, что составило 16,7% и гептахлор – в 1 пробе (8,33%). Из 5 проб коровьего молока альдрин выявлен в 2 пробах, что составило 40%. и гептахлор – в 1 пробе – 20%. Содержание альдрина в ГМ составило 0,006 мг/л и 0,005 мг/л, гептахлора – 0,003 мг/л, в коровьем молоке – содержание альдрина составило 0,0003 и 0,001 мг/л, гептахлора – 0,001 мг/л.

Из 16 проб почвы, альдрин выявлен в 2 (12,5%) образцах, гептахлор обнаружен в 1 (6,25%) случае. Из числа проб, взятых по ходу водотока: из 4 проб альдрин выявлен в 2-х (50,0%), гептахлор - в 1 случае (25,0%). Концентрация альдрина составила 0,0007 и 0,0005 мг/кг, гептахлора – 0,00067 мг/кг.

Таким образом, в этой местности содержание альдрина в ГМ по сравнению с почвой на порядок выше, а по сравнению с коровьим молоком – выше в 5 раз. Содержание гептахлора в ГМ по сравнению с почвой выше на порядок, а по сравнению с коровьим молоком – выше в 3 раза, т.е. в этой местности население больше употребляет местные продукты питания, включая кисломолочную продукцию.

В пробах из чистой зоны (Туя-Моюн 2) подгруппа II-б альдрин и гептахлор не выявлены.

Таким образом, в Араванском районе образцы, в которых были выявлены альдрин и гептахлор в пробах ГМ, коровьего молока и почвы, были выявлены в пробах, взятых по ходу водотока из склада и агроаэроплощадки.

III группа. В пробах из (подгруппа III-б) альдрин и гептахлор не выявлены. В пробах из сел (Ак-Таш, Сарай и Монок), альдрин и гептахлор обнаружены по ходу водотока из ГМ в 2 случаях из 4. Концентрация составила 0,0037 мг/л и 0,04 мг/л, соответственно, гептахлора - 0,0009 мг/л и 0,005 мг/л. Из 4 проб коровьего молока в 1 случае одновременно обнаружены альдрин и гептахлор – 0,002 мг/л и 0,0008 мг/л.

В 4 пробах, взятых по ходу водотока, альдрин и гептахлор выявлены в образцах, взятых из 2 точек: альдрин 0,0008 мг/кг, 0,004 мг/кг и гептахлор, соответственно, 0,00067 мг/кг и 0,00078 мг/кг.

IV группа. В подгруппе IV-а из 13 проб ГМ в 2 (15,3%) выявлен альдрин в концентрации 0,002 мг/л и 0,0007 мг/л. Из 12 проб коровьего молока в одной пробе (8,3%) выявлен альдрин 0,00098 мг/л, из 15 проб почвы альдрин (0,0003 мг/кг) обнаружен в 1 (6,7%) случае.

В подгруппе IV-б 11 проб ГМ, 8 проб коровьего молока и 6 проб почвы все пробы были чистыми и не содержали ни альдрина, ни гептахлора.

V группа. В подгруппе V-а из 15 проб ГМ и 15 проб почвы, альдрин и гептахлор не выявлены.

В подгруппе V-б из 10 проб ГМ алдрин и гептахлор выявлены в 2 пробах ГМ женщин, проживающих вблизи ячменных полей, что составило 20,0%. Из 5 проб почвы с ячменного поля алдрин и гептахлор выявлены в 2 случаях, что составило 40,0%.

Отсутствие следов альдрина и гептахлора в пробах, собранных с рисовых полей, возможно, связано с тем, что в течение 23 лет на этих полях выращивали рис, т.е. почва находилась в подтопленном состоянии. А по данным [13–14], на подтопленном поле без доступа воздуха ХОП разлагаются быстрее, но этот вопрос требует более детального исследования на большем материале. В то же время, проведенные нами исследования [15] выявили, что

из-за постоянного полива ХОП вымываются из почвы с рисовых полей, что не происходит на ячменных, поэтому там альдрин и гептахлор сохранились.

В группе новорожденных, у матерей которых в пробах ГМ были выявлены альдрин и гептахлор, все дети заболели с момента рождения и лечились по поводу «желтухи» новорожденных (позже клинически устанавливали лекарственный или токсический гепатит). Одновременно с «желтухой» у них отмечались вздутие живота, срыгивания, рвота, потеря веса, дисбактериоз, энцефалопатия, недоношенность, гипотрофия. Также регистрировались анемия и врожденные патологии. Таким образом, аналогичные патологии новорожденных в условиях юга Кыргызстана также могут являться биомаркером, но этот вопрос требует более детального исследования в наших условиях (т.к. в других условиях могут быть другие химикаты) на наличие в крови альдрина, гептахлора и других видов ХОП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что альдрин и гептахлор, выявленные в пробах почвы, также были выявлены и в пробах коровьего молока и ГМ кормящих женщин, при этом концентрация их в ГМ была выше, чем в коровьем молоке, но во многих случаях ниже, чем в почве.

Полученные нами данные в отдельных случаях несколько противоречат некоторым литературным данным. Так, например, по данным авторов [2, 16, 17], содержание ХОП в биосреде было на порядок выше, чем в окружающей среде. На наш взгляд, такая картина, возможно, связана с тем, что в наших наблюдениях женщины и коровы «питались» и пили воду не только из выявленных нами загрязненных мест, но и из экологически чистых зон, поэтому «доля продуктов питания» из загрязненных зон была незначительной. В то же время, там, где почва загрязнена альдрином и гептахлором, они выявляются во всех случаях - и в коровьем молоке, и в ГМ кормящих женщин. Но этот вопрос требует более целенаправленного детального исследования, с изучением всех «местных» продуктов питания, а также характера питания кормящих женщин, т.к. в проведенных нами ранее исследованиях было установлено, что некоторые «средства» могли снизить содержание ХОП в ГМ на порядок [18, 19].

В проведенных нами исследованиях были обнаружены альдрин и гептахлор в ГМ городских женщин [3]. В то же время в исследованиях других авторов в ГМ обнаруживались α -, β -, γ - изомеры ГХЦГ и метаболиты ДДТ: ДДД и ДДЕ и остальные хлорорганические пестициды, а гептахлор и альдрин в пробах не обнаруживались [20]. СОЗ, в том числе ХОП α -, β -, γ - изомеры ГХЦГ и метаболиты ДДТ: ДДД и ДДЕ, были выявлены в ГМ женщин разных стран: США [21], Европы [20, 22, 23], Азии [24–29], России [30–32] и других стран [33–35]. Во всех выше приведенных исследованиях гептахлор и альдрин в пробах ГМ не обнаруживались.

В то же время в винах из Молдовы и Грузии были обнаружены пестициды прошлого столетия (ДДТ, альдрин, гептахлор, гексахлорциклогексан). [36].

В методической рекомендации, разработанной В.Ф. Демченко и другие, утвержденной 27.11.84 (№ 3151-84), применение альдрина в СССР было запрещено, а гептахлор применялся редко и только в качестве инсектицида при обработке семян [37].

Согласно Санитарно-гигиеническим нормативам, принятым при СССР в 1987 году «Максимально допустимые уровни содержания пестицидов в пищевых продуктах и методы их определения» (Перечень СанПиН 42-123-4540-87) [1, 38], альдрин и гептахлор в биосреде и продуктах питания быть не должно.

Таким образом, можно заключить, что:

1. Источниками высокотоксичных альдрина и гептахлора в условиях юга Кыргызстана являются места расположения бывших ядохимикатных складов, агроаэроплощадки, могильник Таш-Бака.
2. Грудное и коровье молоко являются хорошими биомаркерами для выявления в окружающей среде скрытого источника альдрина и гептахлора.
3. Распространение альдрина и гептахлора в условиях юга Кыргызстана происходит водным путем, поэтому для выявления источника загрязнения ХОП окружающей среды необходимо брать анализы по ходу водотока, вытекающего из мест расположения ядохимикатных складов, агроаэроплощадок и могильника, чаще в весеннее время и желательно после осадков.
4. Фермерам не рекомендуется выращивать сельхоз культуры и пасти скот по ходу и вблизи водотока, берущего свое начало рядом с источником ХОП или протекающего через места бывших я/х складов и агроаэроплощадок. На этих местах рекомендуется сажать деревья. Матерям новорожденных детей, которые находятся на грудном вскармливании, болеют желтухой, с неустановленными этиологиями, токсическими, лекарственными гепатитами, страдающие вздутием живота, срыгиванием, рвотой, дисбактериозом, имеют энцефалопатию, недоношенность, потерю веса, гипотрофию, анемию, врожденные патологии, рекомендуется проверять ГМ на содержание ХОП, и, прежде всего, на содержание альдрина и гептахлора.
5. Для профилактики заболеваний населению, проживающему вблизи этих мест, рекомендуется употребление шиповника, кукурузных рылец в виде чая, национальных напитков – кымыза, айрана, жармы, сузьмо.

Работа была выполнена частично в рамках проектов Института медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики «Изучение влияния негативных факторов окружающей и производственной среды на здоровье населения», ГР 0000465 (2001–2005) и проекта «Разработка медико-биологических комплексных мер сохранения здоровья населения экологически неблагоприятных зон», ГР №0000465 (2009–2011гг.), «Использование местных сырьевых ресурсов для профилактики и лечения патологий, обусловленных медико-экологическими факторами, образом жизни, характером питания населения Южного региона Кыргызстана» ГР 0000464, 2015–2017 гг., «Оценка (мониторинг) здоровья

населения, проживающего в неблагоприятных регионах юга Кыргызской Республики, и получение лечебных средств из местных сырьевых ресурсов с разработкой способов их использования для профилактики и лечения заболеваний», ГР № 0000466, 2018–2022 гг.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was partially carried out in the framework of the projects of the Institute of Medical Problems of the Southern Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic “Study of the influence of negative environmental and industrial factors on public health”, GR 0000465 (2001–2005), and the project “Development of biomedical comprehensive measures for health maintenance of population of ecologically unfavorable zones”, GR No. 0000465 (2009–2011), “Use of local raw materials for prevention and treatment of pathologies caused by medical and environmental factors, lifestyle, nutrition patterns of the population of the Southern region of Kyrgyzstan”, GR 0000464 (2015–2017), “Evaluation (monitoring) of health of population living in unfavorable regions of the south of the Kyrgyz Republic, and preparation of therapeutic agents from local raw materials with the development of methods for their use for prevention and treatment of diseases”, GR No. 0000466 (2018–2022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Максимально допустимые уровни содержания пестицидов в пищевых продуктах и методы их определения (Перечень СанПиН 42-123-4540-87) Издание официальное Москва – 1987 г.
2. Штенберг А.И. (1973) *Остаточное содержание пестицидов в продуктах питания* - М.: Медицина, 181с.
3. Тойчуев Р. М., Жилова Л.В., Тойчуева А.У, Пайзилдаев Т. Р., Хаметова М. Ш., Рахматиллаев А. (2020) Хлорорганические пестициды в грудном молоке городских жительниц Кыргызстана. *Химическая безопасность*, 4(1), 197–215
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17015>
4. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Makambaeva, G.B., Payzildaev, T.R., Pronk, W., Bouwknecht, M., Weber R. (2018). Assessment and review of organochlorine pesticide pollution in Kyrgyzstan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31836 - 31847.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0001-7>.
5. Тойчуев Р.М. (2007). Медико-экологические проблемы юга Кыргызстана. *Центрально-Азиатский медицинский журнал*. 3-й Национальный Конгресс по болезням органов дыхания, 19-21 апреля 2007 г. Том 13, приложение 1, С. 22-25.
6. Toichuev R.M. (2007) Biomonitoring as an indicator of OCPs pollution in southern Kyrgyzstan. *Abstracts. 9th. International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries*. Chisinau, Republic of Moldova. P. 67.

7. Тойчуев Р.М., Тойчуева, А.У. (2019). Мониторинг хлорорганических пестицидов в грудном молоке женщин Кыргызстана. *Химическая безопасность*, 3(2), 94 - 109. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16004>.
8. Национальный план выполнения Кыргызской Республикой Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, утвержденный распоряжением Правительства КР от 3 июля 2006 года № 371-р.
9. Тойчуев Р.М. (2011). Влияние ядохимикатных могильников Ак-Чабыр и Таш-Бака Базар-Коргонского и Сузакского районов на состояние здоровья населения, флору и фауну (окружающей среды) местности. *Вестник Южного отделения Национальной академии наук КР*, 1, 90–91.
10. Toichuev, R.M. (2008) Organochlorine pesticides (OCPs) in Southern Kyrgyzstan. Problem and possible solutions. *Central European journal occupational and environmental medicine*, 14(1), 105.
11. Бактериологический контроль грудного молока. Метод. рек. ЦНИИЭ МЗ, МНИИЭиМ, ЦОЛИУВ, НИИ педиатрии и детской хирургии. М.: Медицина, 1984. 34 с.
12. Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлорорганических пестицидов в биологических средах (моче, крови, жировой ткани) и в грудном женском молоке. МУ № 3151-84. М., 1990.
13. Nastea, St., Rauta, C., Dumitru, M., Marin, N. si Olaru, V. (1980). Tehnologie de recultivare a haldelor de steril, rezultate din exploatarea miniera la zi a carbunului in bazinul carbonifer Oltenia. *Analele I.C.P.A.*, XLIV.
14. Nastea, St., Rauta, C., Dumitru, M., Carstea, S., Marin, N., Olaru, V., Blaga, Gh. (1980). *Recultivarea terenurilor degradate prin activitati social-economice in R. S. Romania, Productia vegetala – Cereale si plante tehnice* (7).
15. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Toichueva, A.U., Paizildaev, T.R., Satinbaeva, R.K. (2019). *Abstracts of presentations of Chemical safety issues in southern Kyrgyzstan. Radiation and chemical safety problems, Conference dedicated to the 80th anniversary of Prof. H. Ojagov*, P. 263-264.
16. Спыну И., Антонович Е. А., Врочинский К. К., Моложанова Л.Г., Стефанский К.С. (1970). Накопление и циркуляция пестицидов в объектах внешней среды. Гигиеническое значение накопления и циркуляция стойких пестицидов. Вопросы гигиены и токсикологии пестицидов. *Труды научной сессии академии медицинских наук СССР*. Под редакцией академика АМН СССР Г.В. Выгодчикова и академика АМН СССР Л.И. Медведя. М.: «Медицина» 1970. С. 212-218.
17. Омарова М.Н., Тотанов Ж.С., Черепанова Л.Ю. и др. (2008). Анализ существующей системы контроля за применением современных пестицидных препаратов в Казахстане. *Гигиена, эпидемиология и иммунобиология*. (1), 17–20.
18. Тойчуев Р.М., Абдыраева Б.Р. (2008). Возможности использования растительных ресурсов Кыргызстана для нейтрализации и выведения хлорорганических пестицидов из организма людей. *Международный семинар «Проблемы использования современных химических технологий в биомедицине и здравоохранении»*, С.191-194.
19. Toichuev R. (2011). Elimination of organochlorine pesticides from the body by using herbal medicines. *ISEE 2011, Barselona-Spain*. (597).
20. Малевич Ю. К., Симонова Е. В. (2003). Хлорорганические пестициды и их влияние на качественный состав грудного молока родильниц. <https://www.bsmu.by/medicaljournal/2401/>.
21. Johnson-Restrepo, B., Addink, R., Wong C., Arcaro, K., Kannan, K. (2007). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA. *J. Environ. Monit.*, 9(11), 1205 - 1212. <https://doi.org/10.1039/B711409P>
22. Croes, K., Colles, A., Koppen, G., Govarts, E., Bruckers, L., Van de Mieroop, E., Nelen, V., Covaci, A., Dirtu, A.C., Thomsen, C., Haug, L.S., Becher, G., Mampaey, M., Schoeters, G., Van Larebeke, N., Baeyens, W. (2012). Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: a

- biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium). *Chemosphere*, 89(8), 988 - 994. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.058> 10.
23. Banyiova, K., Cerna, M., Mikes, O., Komprdova, K., Sharma, A., Gyalpo, T., Cupr, P., Scheringer, M. (2017). Long-term time trends in human intake of POPs in the Czech Republic indicate a need for continuous monitoring. *Environment International*, 108, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.07.008>
 24. Малевич Ю.К., Симонова Е.В. (2003). Хлорорганические пестициды и их влияние на качественный состав грудного молока родильниц. *Белорусский медицинский журнал*, 3, 86–88. <http://rep.bsmu.by/handle/BSMU/6299>
 25. Hedley, A.J., Hui L.L., Kypke K., Malisch R., van Leeuwen F.X.R., Moy G., Wong T.W., Nelson E.A.S. (2010). Residues of persistent organic pollutants (POPs) in human milk in Hong Kong. *Chemosphere*, 79(3), P. 259 - 265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.047>
 26. Тогузбаева К.К., Ниязбекова Л.С., Сейдуанова Л.Б., Тoley Е.Т., Жаканов А.Ж., Елгондина Г.Б., Айжарык А.М., Калдыбай Д.Н. (2016). Влияние экологического фактора на состояние здоровья сельского населения. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 4(2), 507 –510.
 27. Hui, L.L., Hedley, A.J., Kypke, K., Cowling, B.J., Nelson, E.A.S., Wong, T.W., van Leuween, F.X.R., Malisch, R. (2008). DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02. *Chemosphere*, 73(1), 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.045>.
 28. Stuetz, W., Prapamontol, T., Erhardt, J.G., Classen, H.G. (2001). Organochlorine pesticide residues in human milk of a Hmong hill tribe living in Northern Thailand. *Sci. Total Environ.*, 273(1-3), 53 - 60. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00842-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00842-1).
 29. Wong, C.K.C., Leung, K.M., Poon, B.H.T., Lan, C.Y., Wong, M.H. (2002). Organochlorine Hydrocarbons in Human Breast Milk Collected in Hong Kong and Guangzhou. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(3), 0364 - 0372. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1210-7>
 30. Lee, S., Kim, S., Lee, H.K., Lee, I.-S., Park J., Kim, H.-J., Lee, J.J., Choi, G., Kim, S., Kim, S.Y., Choi, K., Kim, S., Moon, H.B. (2013). Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment. *Chemosphere*, 93(8), 1578 - 1585. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.011>.
 31. Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Кузьмин М.И., Маклахан М.С., Папке О., Мамонтов А.А. (2010). Содержание стойких органических загрязнителей в грудном молоке жительниц Иркутской области. *Гигиена и санитария*, 1, 35–38.
 32. Sergeev, O., Shelepchikov, A., Denisova, T., Revich, B., Saharov, I., Sotskov, Y., Brodsky, E., Teplova, S., Sarayeva, N., Zeilert, V. (2008). POPs in human milk in Chapaevsk, Russia, five years following cessation of chemical manufacturing and decade of remediation program, pilot study. *Organohalogen Compounds*, 70, 001946–001947.
 33. Цыганков В.Ю., Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., Коваль И.П., Боярова М.Д. (2020). Хлорорганические соединения в грудном молоке женщин юга дальневосточного региона России. *Экология человека*, 4, 12–18. <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2020-4-12-18>.
 34. Cok A., Bilgili M., Ozdemir H., Ozbek H., Bilgili N., Burgaz S. (1997). Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995-1996. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 577 - 582. <https://doi.org/10.1007/s001289900518>
 35. Тадевосян Н.С. (2016). Мониторинг отдельных хлорорганических пестицидов в организме сельских жительниц Армении и показатели физического развития новорожденных и детей первого года жизни. *Вестник КГМА И.К. Ахунбаева*, 5, 159–164. <https://www.kp.ru/daily/23688/51853> (accessed 25.03.2021).
 37. Методические рекомендации по пестицидам, разработанные В.Ф.Демченко (ВПИИГИПТОКС), утвержденные 27.11.84 N 3151-84 <http://www.ecoaccord.org> > pop .

38. Медведь Л.И., Ткач Л.И., Байда Л.К. (1981). Методические подходы к изучению влияния интенсивного применения пестицидов на здоровье детей, проживающих в сельской местности. *Гигиена и санитария*. (2). 12–14.

References:

1. Maximum permissible levels of pesticides in food and methods for their determination (List of SanPiN 42-123-4540-87). (1987). Official edition. Moscow. (in Russ.).
2. Shtenberg, A.I. (1973). *Residual content of pesticides in food* M.: Medicine, 181. (in Russ.).
3. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Toichueva, A.U., Paizildaev, T.R., Khametova, M. Sh., & Rakhmatillaev, A. (2020) Organochlorine pesticides in breast milk of urban women of Kyrgyzstan. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 197–215. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17015>. (in Russ.).
4. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Makambaeva, G.B., Payzildaev, T.R., Pronk, W., Bouwknecht M., & Weber, R. (2018). Assessment and review of organochlorine pesticide pollution in Kyrgyzstan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (32), 31836-31847. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0001-7>.
5. Toichuev, R.M. (2007). Medical and ecological problems of southern Kyrgyzstan. *Central Asian Medical Journal*. The 3rd National Congress on Respiratory Diseases, April 19-21, 2007, 13, App.1, 22–25. (in Russ.).
6. Toichuev, R.M. (2007) Biombience as an indicator of OCPs pollution in southern Kyrgyzstan. *Abstracts. The 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries*. Chisinau, Republic of Moldova. P. 67.
7. Toichuev, R.M. & Toichueva, A.U. (2019). Monitoring of organochlorine pesticides in breast milk of women of Kyrgyzstan. *Khimicheskaya Bezopasnost' Safety Science = Chemical*, 3(2), 94–109 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16004>. (in Russ.).
8. National plan for the implementation by the Kyrgyz Republic of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, approved by the order of the Government of the Kyrgyz Republic dated July 3, 2006 No. 371-r. (in Russ.).
9. Toichuev, R.M. (2011). The influence of pesticide burial sites Ak-Chabyr and Tash-Baka of Bazar-Korgon and Suzak regions on the health status of the population, flora and fauna (environment) of the area. *Bulletin of the Southern Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic*, 1, 90–91. (in Russ.).
10. Toichuev, R.M. (2008) Organochlorine pesticides (OCPs) in Southern Kyrgyzstan. Problem and possible solutions. *Central European journal occupational and environmental medicine*. 14(1). P.105. (in Russ.).
11. Bacteriological control of breast milk. Method. recommendations TsNIIE MZ, MNIIEiM, TSOLIUV, Research Institute of Pediatrics and Pediatric Surgery. M., (Meditsina) 1984, 34 p. (in Russ.).
12. Guidelines for the selective gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in biological media (urine, blood, adipose tissue) and breast milk. MU No. 3151-84. M., 1990. (in Russ.).
13. Nastea, St., Rauta, C, Dumitru, M., Marin, N., & Olaru, V. (1980): Tehnologie de recultivare a haldelor de steril, rezultate din exploatarea miniera la zi a carbunului in bazinul carbonifer Oltenia, *Analele ICPA, XLIV*.
14. Nastea, St., Rauta. C, Dumitru M., Carstea, S., Marin, N., Olagu, V., & Blaga, Gh., (1980) Recultivarea terenurilor degradate prin activitati social-economice in RS Romania, *Productia vegetala - Cereale si plante tehnice* (7).
15. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Toichueva, A.U., Paizildaev, T.R., & Satinbaeva R.K. (2019). *Abstracts of presentations of Chemical safety issues in Southern Kyrgyzstan. Radiation and chemical safety problems, Conference dedicated to the 80th anniversary of Prof. H. Ojagov*, P. 263–264.

16. Spynu, I., Antonovich, E.A., Vrochinsky, K.K., Molozhanova, L.G., & Stefansky, K.S. (1970). *Accumulation and circulation of pesticides in objects of the external environment, hygienic significance of accumulation and circulation of persistent pesticides. Hygiene and toxicology of pesticides. Proceedings of the scientific session of the Academy of Medical Sciences of the USSR (August 24-26, 1967, Kishinev)* Edited by Vygodchikov G.V. and Medved L.I., academicians of the USSR Academy of Medical Sciences. M.: Meditsina. P. 212–218. (in Russ.).
17. Omarova, M.N., Totanov, Zh.S., Cherepanova, L.Yu et al. (2008). Analysis of the existing control system for the use of modern pesticide preparations in Kazakhstan. *Hygiene, epidemiology and immunobiology*, 1, 17–20. (in Russ.).
18. Toichuev, R.M. & Abdyraeva, B.R. (2008) *Possibilities of using plant resources of Kyrgyzstan to neutralize and remove organochlorine pesticides from the human body. Proceedings of the International seminar Problems of using modern chemical technologies in biomedicine and health care*, P.191–194. (in Russ.).
19. Toichuev, R. (2011). *Elimination of organochlorine pesticides from the body by using herbal medicines. ISEE 2011*, Barselona-Spain. No. 597.
20. Malevich, Yu. K. & Simonova, E.V. (2003). Organochlorine pesticides and their influence on the qualitative composition of breast milk in puerperas. <https://www.bsmu.by/medicaljournal/2401/>. (accessed 25.03.2021). (in Russ.).
21. Johnson-Restrepo, B., Addink R., Wong, C., Arcaro, K., & Kannan, K. (2007). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA. *J. Environ. Monit.*, 9(11), 1205–1212. <https://doi.org/10.1039/B711409P>.
22. Croes, K., Colles, A., Koppen, G., Govarts, E., Bruckers, L., Van de Mierop, E., Nelen, V., Covaci, A., Dirtu, AC, Thomsen, C., Haug, LS, Becher, G., Mampaey, M., Schoeters, G., Van Larebeke, N., & Baeyens, W. (2012). Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: a biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium). *Chemosphere*, 89(8), 988–994. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.05810>.
23. Banyiova, K., Cerna, M., Mikes, O., Komprdova, K., Sharma, A., Gyalpo, T., Cupr, P., & Scheringer M. (2017). Long-term time trends in human intake of POPs in the Czech Republic indicate a need for continuous monitoring. *Environment International*, 108, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.07.008>
24. Malevich, Yu.K & Simonova, E.V. (2003). Organochlorine pesticides and their effect on the qualitative composition of breast milk in puerperas. *Belarusian Medical Journal*, 3, 86 - 88. <http://rep.bsmu.by/handle/BSMU/6299> (in Russ.).
25. Hedley, A.J., Hui, L.L., Kypke, K., Malisch, R., van Leeuwen, F.X.R., Moy, G., Wong, T.W., & Nelson E.A.S. (2010). Residues of persistent organic pollutants (POPs) in human milk in Hong Kong. *Chemosphere*, 79(3), P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.047>
26. Toguzbaeva, K.K., Niyazbekova, L.S., Seyduanova, L.B., Toleu, E.T., Zhakanov, A.Zh., Elgondina, G.B., Aizharyk, A.M., & Kaldybai, D.N. (2016). The influence of the environmental factor on the health status of the rural population. *International Journal of Applied and Basic Research*, 4(2), 507–510. (in Russ.).
27. Hui, L.L., Hedley, A.J., Kypke, K., Cowling, B.J., Nelson, E.A.S., Wong, T.W., van Leuween, F.X.R., & Malisch, R. (2008). DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02. *Chemosphere*, 73(1), 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.045>
28. Stuetz, W., Prapamontol, T., Erhardt, J. G., & Classen, H. G. (2001). Organochlorine pesticide residues in human milk of a Hmong hill tribe living in Northern Thailand. *Sci. Total Environ.*, 273(1-3), 53–60. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00842-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00842-1).
29. Wong, C.K.C., Leung, K.M., Poon, B.H.T., Lan, C.Y., & Wong, M.H. (2002). Organochlorine Hydrocarbons in Human Breast Milk Collected in Hong Kong and Guangzhou. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43 (3), 0364–0372. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1210-7>

30. Lee, S., Kim, S., Lee, H.K., Lee, I.-S., Park, J., Kim, H.-J., Lee, J.J., Choi, G., Kim, S., Kim, SY, Choi, K., Kim, S., & Moon, H.B. (2013). Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment. *Chemosphere*, 93(8), 1578–1585. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.011>.
31. Mamontova, E.A., Tarasova, E.N., Kuzmin, M.I., Maklakhan, M.S., Papke, O., & Mamontov, A.A. (2010). The content of persistent organic pollutants in the breast milk of residents of the Irkutsk region. *Hygiene and sanitation*, 1, P. 35-38. (in Russ.).
32. Sergeev, O., Shelepchikov, A., Denisova, T., Revich, B., Saharov, I., Sotskov, Y., Brodsky, E., Teplova, S., Sarayeva, N., Zeilert, V. (2008). POPs in human milk in Chapaevsk, Russia, five years following cessation of chemical manufacturing and decade of remediation program, pilot study. *Organohalogen Compounds*, 70, 001946–001947.
33. Tsygankov, V.Yu., Gumovskaya, Yu.P., Gumovsky, A.N., Koval, I.P., & Boyarova, M.D. (2020). Organochlorine compounds in breast milk of women in the south of the Far Eastern region of Russia. *Human Ecology*, 4, 12–18. <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2020-4-12-18>. (in Russ.).
34. Cok, A., Bilgili, M., Ozdemir, H., Ozbek, H., Bilgili, N., Burgaz, S. (1997). Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995-1996. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 577–582. <https://doi.org/10.1007/s001289900518>
35. Tadevosyan, N.S. (2016). Monitoring of individual organochlorine pesticides in the body of rural women in Armenia and indicators of physical development of newborns and children of the first year of life. *Bulletin, KSMA named after I.K. Akhunbaev*, 5, 159–164. (in Russ.).
36. <https://www.kp.ru/daily/23688/51853> (accessed 30.03.2021).
37. Methodical recommendations on pesticides, developed by V.F. Demchenko (VPIIGIPTOKS), approved on 27.11.84 N 3151-84 <http://www.ecoaccord.org/pop>. (accessed 30.03.2021). (in Russ.).
38. Medved, L.I., Tkach, L.I., & Baida, L.K. (1981). Methodological approaches to studying the impact of intensive use of pesticides on the health of children living in rural areas. *Hygiene and sanitation*. (2), P.12–14. (in Russ.).

**Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды**

УДК 544.7

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19015

Адсорбция ПАВ на песках и их роль в экологических барьерах*А. А. Яковлева¹✉, Ч. Т. Нгуен¹*

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия,
e-mail: ayakovistu@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.04.2021 г.; после доработки: 26.04.2021 г.; принята в печать: 11.05.2021 г.

Аннотация – Загрязнение поверхностно-активными веществами является одной из актуальных проблем защиты окружающей среды. Почва, песок, глина играют важную роль в сохранении равновесия в природе. Для оценки экологической барьерной роли песков в работе исследованы поглотительные особенности песков по отношению к тетра- и гексадецилсульфатам натрия и олеату натрия. С использованием классических представлений и методик коллоидно-химических исследований изучены кинетика и условия равновесия при адсорбции ПАВ на песках, образцы песков отобраны в береговых зонах ряда рек Вьетнама, а также на берегу залива Бакбо. Полученные результаты показывают, что кварцевые пески хорошо удерживают на своей поверхности ПАВ. С повышением содержания корунда в песках их поглотительная способность снижается. В работе изучены влияние гидродинамического режима и высоты слоя песка при фильтрации на их удерживающую способность по отношению к ПАВ. Показано, что кроме соотношения Al_2O_3 и SiO_2 важными факторами, влияющими на адсорбционные особенности песков, являются средний размер зерен, толщина слоя при фильтрации и скорость потока. Для описания процесса адсорбции корректны модель Ленгмюра и уравнения псевдо-второго порядка. Доказано, что пески по своим природным качествам играют важную роль в защите прибрежных зон.

Ключевые слова: адсорбция, ПАВ, песок, экологические барьеры.

Monitoring soil, air, water status

UDC 544.7

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19014

Adsorption of surfactants on sands and their role in environmental barriers*Ariadna A. Yakovleva¹✉, and Chung T. Nguyen¹*

¹Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia,
e-mail: ayakovistu@mail.ru

Received: April 5, 2021; Revised: April 26, 2021; Accepted: May 11, 2021

Abstract – Surfactant contamination poses many environmental challenges. Soil, sand, clay play an important role in the preservation of the ecosystem, due to their natural characteristics. To assess

the ecological barrier role of sands, in this work, we investigated the absorption characteristics of sands in relation to sodium tetra- and hexadecyl sulfates and sodium oleate. The kinetics and equilibrium conditions for the adsorption of surfactants on quartz and quartz-corundum sands have been studied. Sand samples were taken in the coastal zones of a number of rivers in Vietnam, as well as on the shores of Bacbo Bay. The results obtained show that quartz sands well retain surfactants on their surface. With an increase in the content of corundum in the sands, their absorption capacity decreases. The paper studies the influence of the hydrodynamic Reynolds criterion and the height of the sand layer during filtration on the retention capacity of sands in relation to surfactants. It is shown that, in addition to the ratio of Al_2O_3 and SiO_2 , important factors affecting the adsorption characteristics of sands are the average size of sand grains, layer thickness during filtration, and flow rate. To describe the adsorption process, the Langmuir model and pseudo-second order kinetic equations are correct. It has been proven that sands, by their natural qualities, play an important role in the protection of coastal zones in relation to such pollutants as surfactants.

Keywords: adsorption, surfactant, sand, ecological barriers.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире производится большое количество химических веществ, в том числе поверхностно-активных (ПАВ), неблагоприятно влияющих на окружающую среду. ПАВ относят к загрязнителям воды третьей группы дисперсности (диаметр частиц от 1 до 10 нм) [1]. Разнообразные ПАВ широко используются в химической, нефтяной и нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, фармацевтической промышленности и других производствах. Эти вещества неизбежно попадают в промывные и сточные воды. При попадании ПАВ в воду на поверхности образуется слой пены, который затрудняет тепло- и массообмен с атмосферой, снижается поступление кислорода из воздуха в воду на 15–20%, замедляются осаждение и разложение взвесей, минерализация органических веществ, и тем самым ухудшаются процессы самоочищения. Кроме того, многие ПАВ усиливают воздействие загрязняющих веществ и тормозят процесс их естественной переработки [2–6].

В данной работе рассмотрена адсорбция ПАВ на песках с целью оценки их роли в задачах защиты окружающей среды от агрессивных поллютантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены образцы песков из Вьетнама, отобранные на берегах рек Хонгха (песок А), Тхубон (песок Б), Тхачхан (песок К) и залива Бакбо (песок Г). Используемые пески имеют различные геохимические характеристики, изученные ранее [7]. Гранулометрические характеристики песков получены с помощью ситового анализа. Адсорбционные исследования проведены с фракциями, соответствующими максимумам на кривых распределения. Некоторые минеральные и гранулометрические показатели песков представлены в таблице 1.

Для имитации бытовых стоков были выбраны органические соли натрия, которые широко используются во многих детергентах – тетрадецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия и олеат натрия. Использование ПАВ в виде индивидуальных препаратов позволяет выявлять особенности механизмов

поверхностных явлений. В работе использовали типовую методику, применяемую в адсорбционных исследованиях [7]. Растворы ПАВ готовили из навесок препаратов марки «ч», полученные растворы имели концентрацию от $0,39 \cdot 10^{-3}$ М до $12,5 \cdot 10^{-3}$ М.

Таблица 1. Геохимические и гранулометрические характеристики исследуемых песков
Table 1. Geochemical and granulometric characteristics of the studied sands

Песок	Содержание минералов, масс. %		Гранулометрические характеристики	
	α -SiO ₂	α -Al ₂ O ₃	Средний размер, мм	Однородность, %
А	98,38	1,62	0,294	53,125
Б	89,93	10,07	0,429	72,240
Г	98,99	1,01	0,241	66,919
К	89,11	10,89	0,849	61,367

В динамических условиях способность песков удерживать загрязняющие вещества оценивали, пропуская раствор ПАВ через слой песка в колонке диаметром 1 см. В колонку помещали известные навески песка, высоту слоя песка определяли линейкой. С помощью специального зажима-регулятора контролировали скорость стока исследуемого раствора через слой песка.

При оценке способности песков к адсорбции в статических условиях наливали определённый объем раствора известной концентрации в конические колбы, где находились навески песка. Сорбцию проводили на перемешивающем устройстве типа водяной бани Water bath shaker type 357 (скорость 200 ± 50 об/мин) при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. После перемешивания суспензию оставляли для осаждения частиц песка до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась прозрачной.

Одним из факторов, влияющих на эффективность адсорбции в динамических условиях, является скорость потока, связанная с критерием Рейнольдса (Re), который рассчитывали по формуле:

$$Re = \frac{w \cdot D}{\nu},$$

в которой w – линейная скорость потока, мм/с; D – внутренний диаметр бюретки, мм; ν – кинематическая вязкость раствора, мм²/с [8, 9].

Для количественных оценок в сериях экспериментов определяли вязкость ν , поверхностное натяжение σ , удельную электрическую проводимость (κ или УЭП). Поверхностное натяжение определяли методом максимального давления при образовании пузырьков (метод Ребиндера). Для измерения УЭП использовали кондуктометр «Эксперт-002». Для построения градуировочных кривых использовали исходные растворы. Концентрацию ПАВ после адсорбции $c_{равн}$ определяли сравнением изотерм поверхностного натяжения и УЭП до и после сорбции (рис. 1).

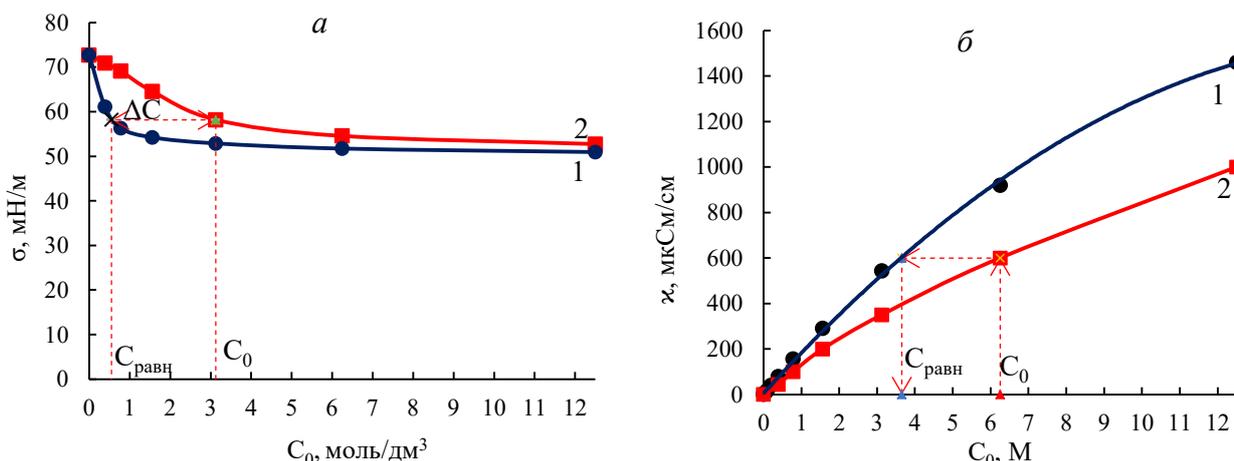


Рис. 1. Определение равновесной концентрации после адсорбции по изменению поверхностного натяжения (а) и удельной электрической проводимости (б):

1 – градуировка; 2 – кривая после адсорбции

Fig. 1. Determination of the equilibrium concentration of surfactants after adsorption by changing the surface tension (a) and the specific electrical conductivity (b):

1 – calibration; 2 – curve after adsorption

Величину адсорбции A рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{V(c_0 - c_{равн})}{m},$$

где V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм³; c_0 – исходная концентрация раствора, моль/дм³; m – масса песка в колонке, г.

Для описания эффективности удаления R вещества из раствора при фильтрации использовали формулу:

$$R = \frac{c_0 - c_k}{c_0},$$

где c_k – концентрация раствора после прохождения через слой песка, моль/дм³.

Для описания изотерм использовали модель мономолекулярной адсорбции:

$$A = A_\infty \frac{K_L c}{1 + K_L c},$$

где K_L – константа уравнения Ленгмюра; A_∞ – величина предельной адсорбции (моль/г).

Для оценки кинетических особенностей взаимодействия использовали модели псевдо-первого или псевдо-второго порядка [10-11]:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_\infty}{A_\infty - A} \quad \text{и} \quad \frac{\tau}{A} = \frac{\tau}{A_\infty} + \frac{1}{k_2 A_\infty^2}.$$

где k_1 – константа скорости реакции первого порядка, мин⁻¹; k_2 – константа скорости реакции второго порядка, г·моль⁻¹·мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерения концентрации растворов ПАВ до и после адсорбции получены изотермы (рис. 2).

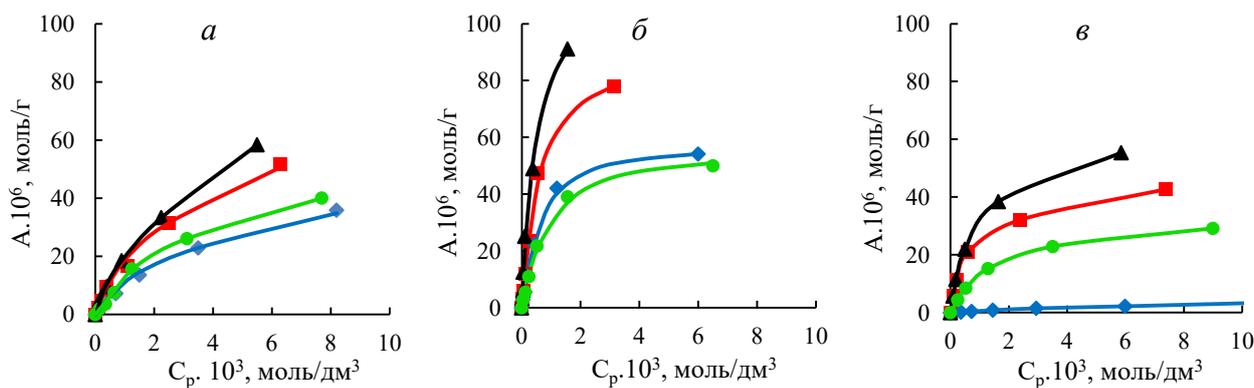


Рис. 2. Изотермы адсорбции $C_{14}H_{29}SO_4Na$ – (а); $C_{16}H_{33}SO_4Na$ – (б); $C_{17}H_{33}COONa$ – (в) на песках: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К.

Fig. 2. Isotherm of adsorption $C_{14}H_{29}SO_4Na$ – (а); $C_{16}H_{33}SO_4Na$ – (б); $C_{17}H_{33}COONa$ – (в) on the sands: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К.

В рассмотренном диапазоне концентраций изученные изотермы адсорбции ПАВ для всех песков имеют ленгмюровский характер с высокими коэффициентами R^2 . В таблице 2 для наглядности показаны уравнения Ленгмюра для песков А и Б.

Таблица 2. Параметры изотерм Ленгмюра

Table 2. Parameters of the Langmuir isotherm

Песок	Вид уравнения Ленгмюра	R^2
Тетрадецилсульфат натрия $C_{14}H_{29}SO_4Na$		
А	$A=71,9 \cdot 10^{-6} \frac{0,35 \cdot 10^{-3} \cdot c}{1+0,35 \cdot 10^{-3} \cdot c}$	0,9980
Б	$A=55,6 \cdot 10^{-6} \frac{0,23 \cdot 10^{-3} \cdot c}{1+0,23 \cdot 10^{-3} \cdot c}$	0,9934
Гексадецилсульфат натрия $C_{16}H_{33}SO_4Na$		
А	$A=111,5 \cdot 10^{-6} \frac{0,90 \cdot 10^{-3} \cdot c}{1+0,90 \cdot 10^{-3} \cdot c}$	0,9942
Б	$A=61,0 \cdot 10^{-6} \frac{1,07 \cdot 10^{-3} \cdot c}{1+1,07 \cdot 10^{-3} \cdot c}$	0,9913
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$		
А	$A=45,1 \cdot 10^{-6} \frac{1,47 \cdot 10^{-3} \cdot c}{1+1,47 \cdot 10^{-3} \cdot c}$	0,9986
Б	$A=6,2 \cdot 10^{-6} \frac{0,10 \cdot 10^{-3} \cdot c}{1+0,10 \cdot 10^{-3} \cdot c}$	0,9989

Известно, что наиболее значимыми функциональными группами на поверхности зерен песка являются силанольные группы на кристаллических гранях. Судя по таблице 1 в изучаемых песках их количественное присутствие

в общем виде можно представить соотношением $\Gamma > A > K > B$. Практически во всех случаях величина предельной адсорбции снижается в той же последовательности (исключение составляют пески Б и К с $C_{16}H_{33}SO_4Na$). По коэффициентам полученных уравнений видно, что для гомологов тетра- и гексадецилсульфатов натрия соблюдается правило Траубе, и с повышением длины углеводородной цепи закономерно увеличиваются значения предельной адсорбции на всех песках. Олеат натрия, как соль карбоновой кислоты с иной структурой углеводородного радикала, имеет более низкую адсорбционную способность. В песках Б и К присутствие оксида алюминия не может не сказываться на рельефе поверхности и ее адсорбционных способностях. Очевидно, что поверхность частиц песка представлена фрагментами кристаллических решеток минералов с различными характеристиками, определяющими мозаичность рельефа, поскольку структура кварца представляет собой каркас сцепленных друг с другом тетраэдров, в котором четыре аниона кислорода окружают ион Si^{4+} , в то время как в решетке корунда они располагаются слоями Al–O в плотнейшей гексагональной ячейке. Очевидно, отношение SiO_2/Al_2O_3 в песке влияет на формирование пленок ПАВ на поверхности.

В динамических условиях удерживание ПАВ существенно зависит от скорости потока. В пределах $R^2 = 0,88 \div 0,98$ эффективность удаления изменяется линейно с ростом числа Рейнольдса (рис. 3).

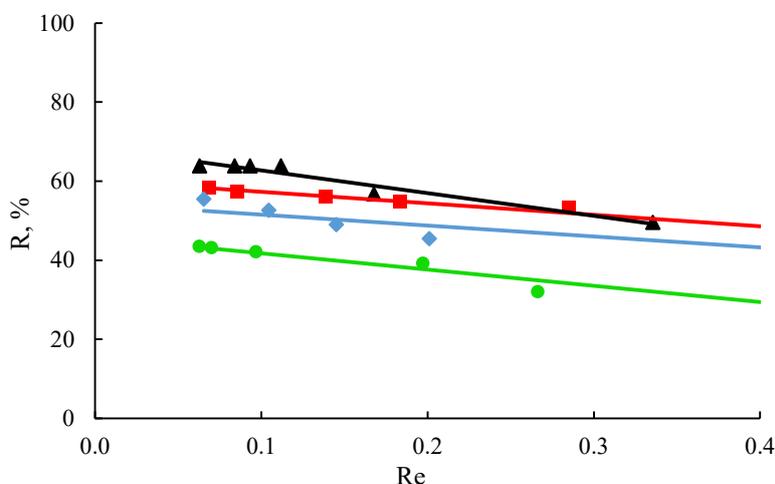


Рис. 3. Влияние скорости потока на адсорбцию $C_{14}H_{29}SO_4Na$ на песках: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К.

Fig. 3. Effect of the flow rate on sorption $C_{14}H_{29}SO_4Na$ on sands: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К.

Эффективность удаления ПАВ из раствора с увеличением скорости потока через слой песка снижается, поскольку сокращается время контакта между сорбентами и молекулами ПАВ, процесс массопереноса протекает быстро и даже сопровождается вымыванием сорбированных молекул [12, 13].

На рисунке 4 представлены зависимости высоты слоя песков на удерживание ПАВ. Из рисунка видно, что, по-видимому, существуют некоторые предельные значения.

Во всех случаях в пределах высоты до 5 см эффективность удерживания ПАВ увеличивается с высотой слоя песка. Эффективность повышается заметнее для гексадецилсульфата натрия на песках Б и К; на песках А и Г сопоставима с олеатом натрия. Это может быть связано с гранулометрическими характеристиками зерен песков – средний размер частиц у песков А и Г меньше.

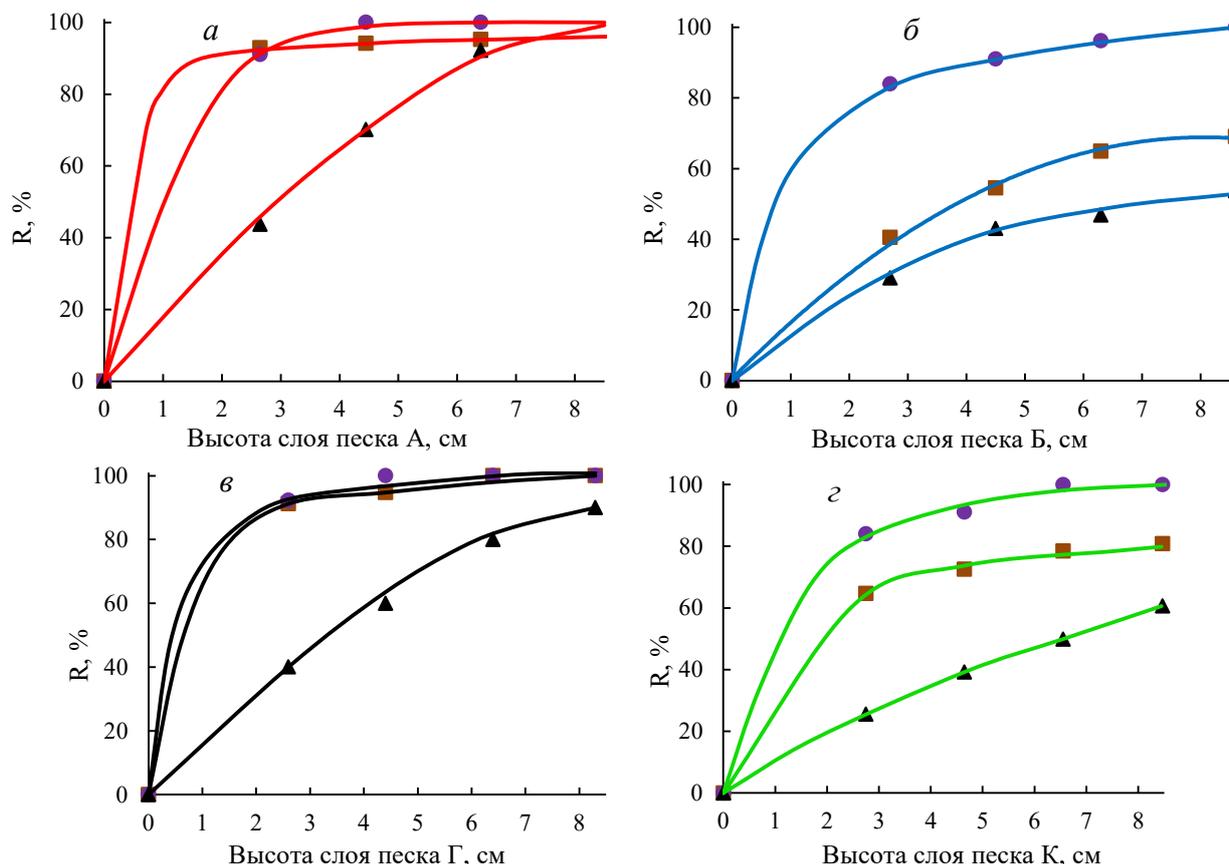


Рис. 4. Влияние высоты слоя песка А (а); Б (б); Г (в); К (г) на адсорбцию поверхностно-активного вещества: $C_{14}H_{29}SO_4Na$ – ▲; $C_{16}H_{33}SO_4Na$ – ●; $C_{17}H_{33}COONa$ – ■.

Fig. 4. Influence of the height of the sand layer А (a); В (b); G (v); К (g) on the adsorption of surfactants: $C_{14}H_{29}SO_4Na$ – ▲; $C_{16}H_{33}SO_4Na$ – ●; $C_{17}H_{33}COONa$ – ■.

На рисунке 5 представлена эволюция адсорбции ПАВ на используемых песках.

Видно, что адсорбция активно протекает в течение первых 20-ти минут. Затем величина адсорбции постепенно запределивается, время достижения равновесного состояния составляет около 50–60 мин. Для расчета констант скорости использовали начальные участки кинетических кривых (табл. 4). В таблице представлены величины предельной адсорбции, рассчитанные по кинетическим уравнениям.

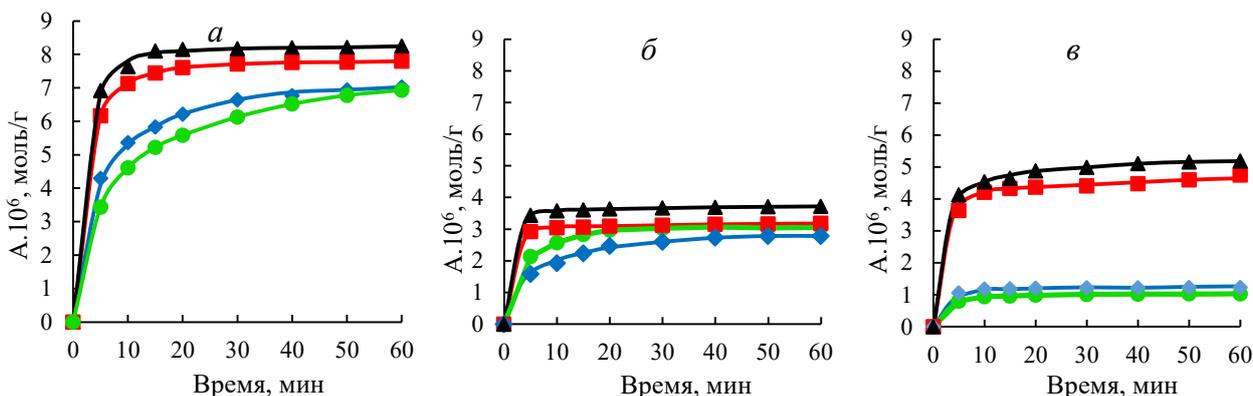


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции поверхностно-активных веществ: а – $C_{14}H_{29}SO_4Na$; б – $C_{16}H_{33}SO_4Na$; в – $C_{17}H_{33}COONa$ на песках: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К.

Fig. 5. Curves of the kinetics of surfactant adsorption: а – $C_{14}H_{29}SO_4Na$; б – $C_{16}H_{33}SO_4Na$; в – $C_{17}H_{33}COONa$ on sands: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К.

Таблица 4. Кинетические параметры адсорбции

Table 4. Kinetic parameters of adsorption

Песок	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/г Эксперимент	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
		k_1 , мин ⁻¹	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/г	R^2	k_2 , г/(моль·мин)	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/г	R^2
Тетрадецилсульфат натрия $C_{14}H_{29}SO_4Na$							
А	7,797	0,1045	2,6931	0,9092	0,083	8,087	0,983
Б	7,022	0,0800	4,5600	0,9727	0,037	7,386	0,997
Г	8,244	0,0970	1,8545	0,7868	0,109	8,479	0,963
К	6,932	0,0672	5,2869	0,9754	0,026	7,282	0,990
Гексадецилсульфат натрия $C_{16}H_{33}SO_4Na$							
А	3,179	0,0833	0,6590	0,7958	0,688	3,181	0,970
Б	2,782	0,0907	2,2341	0,9844	0,072	2,988	0,980
Г	3,718	0,0856	0,7159	0,7887	0,622	3,726	0,983
К	3,053	0,1544	2,3567	0,9860	0,117	3,262	0,986
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$							
А	4,747	0,0513	1,5799	0,725	0,145	4,724	0,9573
Б	1,226	0,1166	0,3471	0,839	0,902	1,254	0,9533
Г	5,182	0,0893	2,3666	0,900	0,138	5,234	0,9642
К	1,031	0,0910	0,3912	0,917	0,633	1,063	0,9872

Коэффициенты корреляции R^2 модели псевдо-второго порядка оказываются более высокими, более высокой оказывается и сходимость рассчитанных A_{∞} с экспериментально найденными. Это позволяет считать, что рассматриваемый процесс протекает по механизму псевдо-второго порядка. Такой механизм предполагает химическую обменную реакцию на поверхности зерен песка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной статье представлены результаты исследования адсорбции некоторых ПАВ на песках из Вьетнама. Оценка удерживаемости ПАВ песками проведена в динамическом режиме. Установлено, что удерживающая способность песков по отношению к ПАВ неодинакова и зависит от соотношения оксидов алюминия и кремния в составе песка. Пески с высоким содержанием кварца способны к удерживанию большего количества ПАВ на своей поверхности. Кроме того, длина и масса молекул ПАВ тоже влияют на способность песков к адсорбции. Результаты доказывают, что гексадецилсульфат натрия и олеат натрия активнее адсорбируются, чем тетрадецилсульфат натрия. Установлено, что для описания равновесной адсорбции может быть использована модель Ленгмюра; для описания кинетических закономерностей предпочтительно применять модель псевдо-второго порядка.

Обобщая полученные результаты, необходимо отметить, что изучаемые пески являются неплохими адсорбентами. По своим природным качествам они способны к удерживанию ПАВ и могут служить защитными барьерами для нижележащих почв и подземных вод.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. (1980). *Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод*. Киев: Наукова думка.
2. Румак В.С., Умнова Н.В. (2020). Биомониторинг состояния загрязненной диоксинами среды в окрестностях свалки: к минимизации риска для здоровья населения. *Химическая безопасность*, 4(2). 68–79. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18005> .
3. Ладыгина Ю.Ш., Мец Е.А., Колесников А.В. (2017). Адсорбция анионных поверхностно-активных веществ на свежеформированном осадке гидроксида металла. *Успехи в химии и химической технологии*, 31(6). 46–48.
4. Спиридонов А.М., Апросимова Е.В., Заболоцкий В.И., Федосеева В.И., Соколова М.Д., Охлопкова А.А. (2019). Адсорбция цетилтриметиламмоний бромида на поверхности цеолита. *Журнал физической химии*, 93(5). 722–729. <https://doi.org/10.1134/S0044453719050285> .
5. Стрельцова Е.А., Гросул А.А. (2014). Адсорбция додецилсульфата натрия, хлорида додециламмония и Твинов из водных растворов на парафине. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 14(1). 129–137.
6. Харитоновна Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. (2005). Адсорбции катионного и неионогенного ПАВ на поверхности SiO₂ из водных растворов. 1. Адсорбция бромида додецилпиридиния и тритона X–100 из индивидуальных растворов. *Коллоидный журнал*, 67(2). 274–280.

7. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. (2020). К вопросу о барьерных качествах песков Северного и Центрального Вьетнама. Сорбция ионов железа (III). *Российский химический журнал*, 64(2), 80–84. <https://doi.org/10.6060/rcj.2020642.12>.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. (1982) *Свойства газов и жидкостей*. Л.: Химия.
9. Леонтьев Н.Е. (2017). *Основы теории фильтрации*. М.: Макс Пресс.
10. Травин С.О., Скурлатов Ю.И. (2019). Аналитическое уравнение для кривых выхода загрязнителя из колонки при динамической адсорбции. *Химическая безопасность*, 3(2), 8–19. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16001>.
11. Tien C. (1994). *Adsorption Calculations and Modelling*. Boston: Butterworth–Heinemann.
12. Товбин Ю.К. (2017). Деформируемость адсорбентов при адсорбции и основы термодинамики твердофазных систем. *Журнал физической химии*, 91(9), 1453–1467. <https://doi.org/10.7868/S0044453717090333>.
13. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н. (2003) *Химия привитых поверхностных соединений*. М.: Физматлит.

References:

1. Koganovsky A.M. & Klimenko N.A. (1980). *Physico-chemical bases for the extraction of surfactants from aqueous solutions and wastewater*. Kiev: Naukova dumka (in Russ.).
2. Rumak V.S. & Umnova N.V. (2020). Biomonitoring of the state of the environment contaminated with dioxins in the vicinity of the landfill: to minimize the risk to public health. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 68–79 (in Russ.).
3. Ladygina Yu. Sh., Metz E. A., & Kolesnikov A.V. (2017). Adsorption of anionic surfactants on a freshly formed metal hydroxide precipitate. *Advances in chemistry and chemical technology*, 31(6), 46–48 (in Russ.).
4. Spiridonov A.M., Aprosimoва E.V., Zabolotsky V.I., Fedoseeva V.I., Sokolova M.D., & Okhlopkoва A.A. (2019) Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide on Zeolite Surface *Russian Journal of Physical Chemistry* 93(5), 722–729 <https://doi.org/10.1134/S0036024419050285>.
5. Streltsova E. A. & Grosul A.A. (2014). Adsorption of sodium dodecyl sulfate, dodecylammonium chloride and Tween from aqueous solutions on paraffin. *Sorption and chromatographic processes*, 14(1), 129–137 (in Russ.).
6. Kharitonova T.V., Ivanova N.I., & Summa B.D. (2005) Adsorption of cationic and nonionic surfactants on a SiO₂ surface from aqueous solutions: 2. Adsorption of dodecylpyridinium bromide and Triton X–100 from mixed solutions *Colloid Journal* 67(2) 249–255 <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0088-2>.
7. Yakovleva A.A., Nguyen Ch.T. (2020). On the barrier qualities of the sands of Northern and Central Vietnam. Sorption of iron (III) ions. *Russian Chemical Journal*, 64(2), 80–84 (in Russ.).
8. Reed, R., Prausnitz, J., & Sherwood, T. (1977) *Properties of gases and liquids*. N.Y.: McGraw–Hill Inc.
9. Leontiev N. E. (2017). *Fundamentals of filtration theory*. Moscow: Max Press (in Russ.).
10. Travin S. O., Skurlatov Yu. I. (2019). Analytical equation for the curves of the pollutant output from the column during dynamic adsorption. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 8–19.
11. Tien C. (1994). *Adsorption Calculations and Modelling*. Boston: Butterworth–Heinemann.
12. Tovbin Yu.K. Deformability of adsorbents during adsorption and principles of the thermodynamics of solid–phase systems *Russian Journal of Physical Chemistry A* volume 91 <https://doi.org/10.1134/S0036024417090308/>.
13. Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., & Nesterenko P.N. (2003) *Chemistry of grafted surface compounds*. М.: Fizmatlit (in Russ.).



Utilization and biodegradation of wastes

UDC 631.4

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19016

Receiving liquid and gaseous fuel from brown coal and waste tires

Gagik H. Torosyan¹✉, Hasmik N. Kocharyan¹, Marine Z. Petrosyan¹, Nelli R. Hovhannisyanyan¹, Artashes A. Aristakesyan¹, Hrayr H. Aleksanyan¹, Alexandr A. Isakov¹

¹Department of General chemistry & chemical technologies of Mining-metalurgical & chemical technologies Institute of National polytechnic university of Armenia, Yerevan, Armenia
e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received: February 09, 2021; Revised: April 21, 2021; Accepted: May 11, 2021

Abstract – The possibility for obtaining liquid and gaseous fuels by the method of combined pyrolysis of energetically unfavorable brown coal and waste tires is considered and a catalytic system for them is developed. The pyrolysis was carried out at atmospheric pressure, using local natural zeolites instead of expensive metal catalysts. Pyrolysis experiments were carried out in a fixed-bed-reactor at various temperatures (300 to 600°C).

Keywords: brown coal, polymer waste, pyrolysis, zeolite catalysts, catalytic cracking, petroleum products, aromatic compounds.

Утилизация и биодegradация отходов

УДК 631.4

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19016

Получение жидкого и газообразного топлива из бурого угля и отработанных шин

*Г. О. Торосян¹✉, Г. Н. Кочарян¹, М. З. Петросян¹, Н. Р. Оганесян¹,
А. А. Аристанкесян¹, Г. Х. Алексанян¹, А. А. Исаков¹*

¹Кафедра общей химии и химических технологий Института горно-металлургических и химических технологий Национального политехнического университета Армении, г. Ереван, Армения, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию: 09.02.2021 г.; после доработки: 21.04.2021 г.; принята в печать: 11.05.2021 г.

Рассмотрена возможность получения жидкого и газообразного топлива методом комбинированного пиролиза энергетически неблагоприятных бурых углей и углеводородных отходов на разработанной авторами каталитической системе. Пиролиз проводили при атмосферном давлении с использованием местных природных цеолитов вместо дорогостоящих металлических катализаторов. Эксперименты по пиролизу проводили в реакторе с неподвижным слоем при различных температурах (от 300 до 600°C).

Ключевые слова: бурый уголь, отходы полимеров, пиролиз, цеолитные катализаторы, каталитический крекинг, нефтепродукты, ароматические соединения.

INTRODUCTION

The search for methods of processing coal, integrated with the use for the needs of the energy, economic, and chemical potential of the country, is due to the increasingly complex energy and environmental problems of using coal in the national economy, as well as the development of innovative technologies. Such techniques have been used and will be used hereinafter to be useful for producing high quality products in the resolution of the above problems.

The search for effective technologies based on the use of local raw material resources is particularly pressing problem in anticipation of reducing the world's primary source of fuel resources – oil, and countries like the Republic of Armenia does not possess oil fields and coal deposits have.

The nonbiodegradable nature of polymer material makes its disposal difficult. Waste tires cause a variety of environmental and health challenges as they are bulk and non-degradable. The major methods used in waste tire management differ according to economic costs and industrial usage [1–6]. We have previously shown that catalytic pyrolysis of plastic and the tires in the presence of zeolite catalysts increased the formation of the aromatic components. Among the studied natural catalysts, clinoptilolite from the Noyemberyan deposit RA was most active [4–6]. Potential solutions to address the waste tire problem are pyrolysis, gasification and liquefaction processes.

The purpose of this study is to obtain fuel with a higher heat value. We have tried to achieve this by carrying out pyrolysis of brown coal in the presence of natural zeolites of Armenia (more specifically, clinoptilolite), as well as using oil waste obtained during the pyrolysis of automobile tires and some polymer residues.

MATERIALS AND METHODS

Brown coal is a soft, brown, combustible, sedimentary rock formed from naturally compressed peat. It is considered the lowest ranking coal because of its relatively low heat capacity. It is mined all over the world and is used almost exclusively as a fuel for steam power generation. According to the results of geological exploration works carried out in the territory of the Republic of Armenia (in generaly in the north part of country), at present there are several dozen deposits of brown coal.

Brown coal is brownish-black in color and has a carbon content of 20 – 25 to 60 – 70 percent, high moisture sometimes up to 75 percent and ash content of 6 – 19 percent compared to 6 – 12 percent for bituminous coal [7, 8]. The heat value results of some fuel are given in table 1 [9].

The process was carried out in the laboratory conditions according to the following scheme. The principle of equipment operation is as follows: crushed waste, catalyst and, if necessary, the solvent mixture is given in retort (2), where under conditions of atmospheric pressure the conversion occurs under the influence of heat.

Table 1. The heat value results of some fuel [9]

Fuel type	The heat value (Specific heat of combustion) MJ / kg
Peat	8.1 – 9.0
Fire wood (dry)	11.0 – 16.0
Brown coal	10.0 – 17.0
Hard black coal	23.9 – 24.0
Petrol/gasoline	44.0 – 46.0
Diesel	42.0 – 46.0

The evaporated vapors are raised through the plates placed in gas-liquid separator (4) and condensing and flowing into the reception area to the condenser (3). Uncondensed gases are accumulated in the gasholder (5) and are returned to the reactor providing the heat of the reactor (Fig. 1).

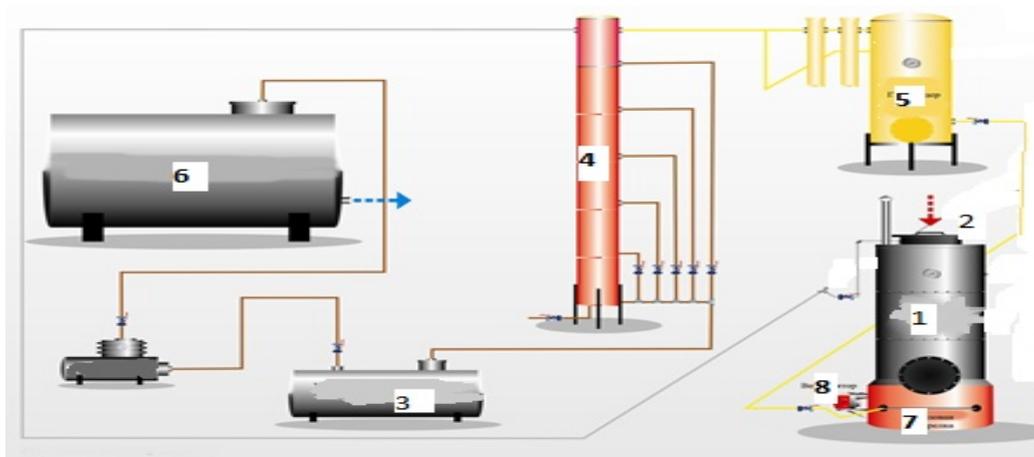


Fig. 1. The equipment used in the technological scheme. 1 – Oven; 2 – Retort; 3 – Condenser; 4 – Gas-liquid separator; 5 – Gasgolder; 6 – Fluid collection; 7 – Gas burner; 8 – Injection system.

The following installation is proposed for pyrolysis of brown coal (Fig. 1), the preliminary tests of which showed that from 1 kg of coal at $T = 400 - 450^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ atm, 0.35 – 0.40 l/kg of liquid condensate is obtained.

At the same time, depending on the raw material composition, after the reaction is over, the surplus of the combustion gas can be used as a gas fuel in other sectors where it is needed.

RESULTS AND DISCUSSION

Pyrolysis process of worn tires

Previously, the catalytic liquefaction process of tires has been studied on this equipment, with 40% yield of oil with varying content [2, 3].

Liquid-chromatographic analysis and fraction dissociation have been previously studied by the composition of the obtained liquid product. The obtained liquid fuel is essentially a mixture of aromatic and heterocyclic compounds containing about 70% (mass) aromatic carbohydrates, up to 10% (mass) of saturated and unsaturated carbohydrates and solid residues of about 20% (mass). The preliminary assessment of the pyrolysis results is summarized in Table 2.

Table 2. Preliminary assessment of pyrolysis results of worn tires, characteristics of products [2, 3]

Fraction	Quantitative yield, % from dry raw materials	The average heat of burning
Liquid	30 – 70	28 MJ/kg
Gas	20 – 60	30 MJ / m ³
Solid Carbon remainder	10 – 20	40 MJ/kg

Pyrolysis of rubber material involves the thermal degradation at high temperatures (250...900°C) in an oxygen-absent environment. It can be performed under vacuum or atmospheric pressure. The scheme of the experiment is shown in the figure above. In table 3 shows the amount of liquid products depending on temperature. As a result of catalytic processing of worn tires, hydrocarbon gases and liquid products were obtained.

Liquid product (38...55% wt. of feedstock) also known as pyrolyzed tire oil or biocrude is the most significant product of the process. It is obtained from the condensation of vapor of a pyrolysis reaction and can be used as diesel fuel oil or as raw materials for organic and petrochemical synthesis, including the production of automotive fuel. To this end, the liquid products were subjected to distillation at atmospheric pressure. As a result, fractions were obtained which boiled out at temperatures of 180...320°C and a bottom residue, which is a dark, low-viscosity liquid (table 4).

The bottoms were then returned to the cycle and used as a source of hydrogen, for the pyrolysis processes of brown coal. A solid pyrolysis residue in the form of a powder can be used as an additive to the asphalt mixture in road construction. To determine the optimum conditions for the catalytic liquefaction process, the effect of the reaction temperature and the ratio of the initial reactants to the yield of the desired liquid product was studied. Analysis of the results shows that the content of the catalyst in the range of 10...20% wt. affects the yield of liquid products, and also increases the yield of aromatic compounds (table 3).

Table 3. The composition of the samples and the yield of liquid products of worn tires pyrolysis

Temperature, °C	Content of initial components, % wt.			The yield of liquid products from the organic mass of the mixture, %
	Worn tires	Pasteurizer (Bottom residue from tires pyrolysis)	Zeolite	
300	50	50	0	38.2
300	45	45	10	52.2
300	40	40	20	52.5
350	45	45	10	48.8
350	40	40	20	50.5
350	30	60	10	55.1
400	30	60	10	49.8

Structurally grouped liquid pyrolysis products are presented in Figure 2. Such pyrolytic oil can be used directly as a fuel and as an important source of chemicals in the chemical industry due to the high concentration of benzene, toluene.

Experimental data on the catalytic pyrolysis of rubber in the presence of zeolite catalysts were obtained using the same process as the analogous reforming process, which, in turn, leads to the formation of aromatic components.

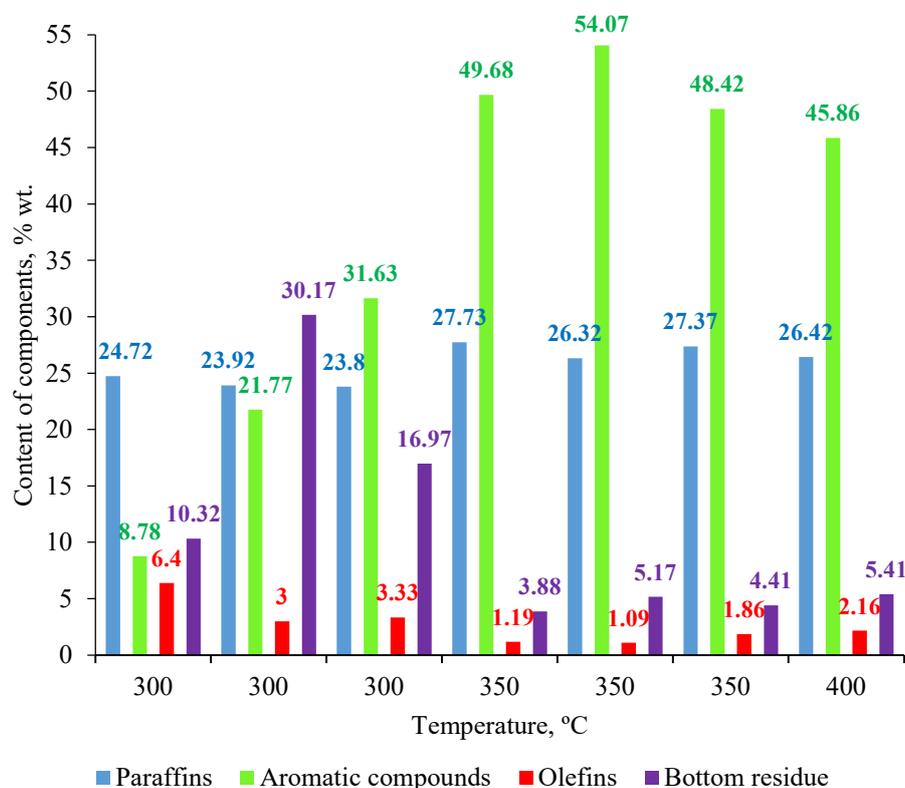


Fig. 2. Structurally grouped of liquid products (from table 3, the yield of liquid products from the organic mass of the mixture, %) of pyrolysis of worn tires

Pyrolysis process of brown coal and copyrolysis of brown coal with a residue of worn tires

For the pyrolysis of brown coal and copyrolysis of brown coal with a residue of worn tires proposed flow-sheet technology, there are obtained 0.30 – 0.40 l/kg liquid condensate from 1 kg of lignite (main component of brown coal) at 400 – 450°C.

The composition of the liquid condensate (from 0.30 – 0.40 l/kg liquid condensate from 1 kg of brown coal) in accordance with the gas-liquid analysis are presented in table 4.

Table 4. The liquid products obtained after brown coal's catalytic pyrolysis. The yields and composition

№	Liquid organic materials	Yield, %
1.	Paraffins C ₁₁ – C ₂₅	20.0 – 23.0
2.	Olefins	1.5 – 4.5
3.	Phenol and its derivatives	22.0 – 24.0
4.	Benzene and its derivatives	5.5 – 7.0
5.	Bicyclic compounds	30.0 – 34.0
6.	Polycyclic compounds	14.0 – 18.0

Table 5 shows the results of copyrolysis of brown coal with a residue of worn tires. The maximal output of liquid products goes to 300...400°C, and the increase in temperature is negligible, but does reduce the output of the product. It relates to the process of decomposition, as the outputs of gaseous products and lightweight fractions increase.

Table 5. Results of copyrolysis of brown coal with a residue of worn tires

Temperature, °C	Content of components, % wt.			
	Gas	Liquid	Solid	Losses
300	2.67	74.78	20.40	2.15
400	3.92	75.77	18.33	1.98
500	4.82	68.87	21.35	4.96
600	6.42	65.96	24.03	3.59

The heat value of the liquid was estimated in region 30 – 31 MJ/kg, which accounted for 70% of diesel fuel.

The cost of the obtained fuel is about 260 AD (0,5\$)/l. It is cheaper than diesel fuel, but with its heat providing it yields to it. This fuel can be used as stove fuel in greenhouses.

This liquid hydrocarbon mixture can also be used as raw material in organic compounds, carbohydrates, household chemistry, and others. This kind of research is also needed for the produced gas.

CONCLUSION

This study provides valuable findings under selected experimental conditions for energy recovery, indicating that brown coal and worn tires can be used as alternative energy sources. It is possible to achieve economic gain with the elimination of an environmental problem during the using of solid waste after pyrolysis as best additional agent for pyrolysis of brown coal as basic initial component for obtaining alternative fuel.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

References:

1. Torosyan, G.H. Hakobyan, Zh.S., Kassis, A.I., & Isakov, A.A. (2015). Lignite as source for alternative liquid fuel *International conference of applied sciences*. Bacau, Romania, Program thesis.
2. Torosyan, G.H. Hakobyan, Zh.S., Aleksanyan, H.H., & Isakov. A.A. (2015). Pyrolysis of worn-out car tires – a way to solve the important problem of environmental protection. *Ecological Bulletin of the North Caucasus*, 11(2), 25–30.

3. Torosyan, G.H., Torosyan, N.S., Torosyan, Ye.G., Isakov, A.A., & Minasyan, S.A. (2014) Preliminary assessment of the economic efficiency of organizing the production of alternative fuels based on automobile tires, *Bulletin of the Engineering Academy of Armenia*, special issue, 72–75.
4. Torosyan, G.O. & Isakov, A.A. (2017) Development of effective procedure for recycling polymer wastes, *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 1(2), 198–204. (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10994>
5. Isakov, A.A. & Torosyan, G.O. (2017). Technology for producing liquid fuels through processing carbon-containing wastes and fuel oil. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 1(2), 221–226. (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10996>
6. Isakov, A.A. & Torosyan, G.H. (2018) Utilization of polymer containing wastes by the method of pyrolysis with the use of zeolites. *MOJ Polymer Science*, 2,(3), 68–69. <https://doi.org/10.15406/mojps.2018.02.00050>
7. Kuznetsov, P.N., Kuznetsova, L.I., Kazbanova, A.V., Buryukin, F.A. (2015) The effect of mechanical impact of high energy on the structural properties of brown coal and the reactivity for liquefaction. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(16), 6980–6987.
8. Mikos-Szymańska, M., Schab, S., Rusek, P. et al. (2019). Preliminary Study of a Method for Obtaining Brown Coal and Biochar Based Granular Compound Fertilizer. *Waste Biomass Valor*, 10, 3673–3685.
9. Heat values of various fuels, World Nuclear Association, <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx> (accessed 30.01.2021)



Приоритетные критерии опасности химической продукции для населения Республики Беларусь

*Н. Н. Табелева¹✉, С. И. Сычик¹, И. И. Ильюкова¹, С. Ю. Петрова,
Т. Н. Гомолко*

¹Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь, e-mail: nntabeleva@mail.ru

Поступила в редакцию: 31.03.2021; после доработки: 23.04.2021 г., принята в печать: 26.04.2021 г.

Аннотация – Вопросы рационального регулирования обращения химической продукции на территории Республики Беларусь весьма актуальны. По результатам анализа данных впервые в Республике Беларусь определен перечень химической продукции, представляющей наибольшую опасность для здоровья человека, включающий 229 химических веществ. По результатам обзора научных статей и баз данных идентифицированы опасные для здоровья человека свойства основных видов химической продукции: промышленных химикатов, средств бытовой химии, лакокрасочных материалов, дезинфицирующих средств, средств защиты растений, удобрений и агрохимикатов производимых, экспортируемых и импортируемых на территории Республики Беларусь. На основании полученных данных разработан перечень критериев, определяющих опасные для здоровья населения свойства химической продукции по отношению к ее видам. Проведена классификация 70 химических веществ, входящих в состав средств бытовой химии, лакокрасочных материалов, дезинфицирующих средств химической продукции по обнаруженным опасным свойствам для здоровья человека. Необходимо определение статуса применения (запрещено, ограничено) химических веществ на территории Республики Беларусь.

Ключевые слова: химическая продукция, идентификация опасности, опасные для здоровья свойства, Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС)

General information on chemical safety

Priority criteria for the hazard of chemical products for the population of the Republic of Belarus

*Natalia N. Tabeleva¹✉, Sergey I. Sychik¹, Irina I. Ilyukova¹, Svetlana J. Petrova¹,
Tatiana N. Gomolko¹*

¹Republican Unitary Enterprise «Scientific Practical Centre of Hygiene», Minsk, Republic of Belarus, e-mail: nntabeleva@mail.ru

Received: March 31, 2021; after revision: April 23, 2021; accepted: April 26, 2021.

Abstracts – The issues of rational regulation of the chemical products circulation are very actual on the territory of the republic of Belarus. Based on the results of the data analysis in the Republic of Belarus for the first time there is a list of chemical products representing the greatest danger to the human health, which includes 229 chemicals. Based on the results of scientific articles and databases review, the properties of the main types of chemical products dangerous to human health were identified. They are industrial chemicals, household chemicals, paint and varnish materials, disinfectants, plant protection products, fertilizers and agrochemicals produced, exported and imported in the Republic of Belarus. Based on the received data, there has been developed a list of criteria identifying dangerous for the population health properties of chemical products in relation to their types. The classification of 70 chemicals included in household chemicals, paint and varnish materials, disinfectants of chemical products according to the discovered dangerous properties for human health were carried out. It is necessary to determine the status of the use (prohibited, limited) of chemicals on the territory of the Republic of Belarus.

Keywords: chemical products, hazard identification, health hazards, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Практика использования химической продукции для повышения качества жизни получила широкое распространение в мире. Однако наряду с положительными свойствами химическая продукция оказывает отрицательное воздействие на здоровье людей и окружающую среду. Использование опасных химических веществ и смесей в нашей жизни неизбежно. При этом опасность носит потенциальный, т.е. возможный, скрытый характер. Поэтому необходимо проведение идентификации опасности, т.е. признание того, что эта опасность в данном объекте существует, а также выявления ее вида и характеристики [1].

Для безопасного обращения химической продукции на всех его этапах, начиная от производства и заканчивая ее утилизацией, необходима идентификация всех опасностей присущих данному виду продукции. Если опасность своевременно не обнаружена, то не могут быть приняты необходимые меры защиты от нее. Государство должно обеспечить высокий уровень защиты населения и окружающей среды, в особенности лиц, которые вступают в контакт с опасными для здоровья химическими веществами препаратами в ходе их работы или бытовой деятельности. Идентификация опасности – обязательная начальная задача для создания единого механизма по контролю и регулированию за обращением опасной химической продукции в Республике Беларусь.

Зарубежные страны и организации в течение многих лет разрабатывали законы и правила, в которых предусмотрена необходимость предоставления информации в виде маркировки опасных свойств лицам, использующим химическую продукцию [2]. Информация, которая предоставляется, позволяет идентифицировать химическую продукцию, определять сопряженную с ее применением опасность и дает возможность принять соответствующие меры защиты в соответствии с условиями ее использования. Несмотря на то, что действующие в различных странах законы и правила по идентификации опасностей во многом схожи, в настоящее время имеются и существенные

различия. В связи с различием в определении видов опасностей в различных странах маркировка одного и того же химического вещества существенно отличается. Отсутствие четкой, доступной, своевременной и надлежащей информации, необходимой для рационального регулирования химических веществ в целях сведения к минимуму их негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду, признано многими странами Европейского союза и других регионов ВОЗ [3].

С учетом широких масштабов международной торговли химической продукцией необходима разработка национальных подходов к идентификации, классификации опасности и маркировке химической продукции. Только при наличии последовательной и достоверной информации о химической продукции можно усовершенствовать законодательство в области управления потенциально опасными химическими веществами, которое должно основываться на принципах предосторожности и синергическом подходе, предусматривающем реализацию международных отношений в области рационального управления обращения химической продукции.

Для снижения риска и уровня воздействия опасных химических веществ на здоровье человека и окружающую среду в Республике Беларусь необходимо осуществить переход на Всемирную гармонизированную систему классификации опасности и маркировки химических веществ (далее - СГС) и утвердить, как обязательный ее элемент, информацию о потенциальном риске химического вещества, мерах предосторожности и оказания медицинской помощи.

Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 года (основной долгосрочный стратегический документ страны) предусматривает создание единого координационного механизма по регулированию и контролю обращения опасных химических веществ, проведение инвентаризации и создание инфраструктуры для ведения баз данных опасных химических веществ, внедрение технологии биомониторинга в районах воздействия опасных объектов [4].

Для выполнения поставленных государством задач в области рационального регулирования обращения химических веществ в Республике Беларусь необходимо создание информационной базы данных (далее – БД), содержащей сведения об опасных свойствах для здоровья населения химической продукции, имеющей обращение на территории Республики Беларусь, с указанием классификации и маркировки по требованиям СГС.

Информация, полученная из БД, может быть использована для информирования лиц, ответственных за принятие решений, общественности и других групп о химических веществах, имеющихся на рынке, для предоставления рекомендаций (в том числе для отдельных лиц) и мониторинга перемещения опасных химических веществ [5].

Регулирование обращения опасных химических веществ в Республике Беларусь помимо национальных правовых механизмов определяется также законодательными актами Евразийского экономического союза. Введены в

действие и эффективно применяются технические регламенты ЕАЭС, ограничивающие или запрещающие применение опасных химических веществ в продуктах питания и потребительских товарах; а также Решение Коллегии Евразийской экономической комиссии от 21 апреля 2015 г. № 30 «О мерах нетарифного регулирования», которым определены товары, запрещенные или ограниченные к перемещению через таможенную границу Евразийского экономического союза в части соблюдения мер нетарифного регулирования.

Республика Беларусь выполняет международные соглашения и является страной-участницей Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением и страной Монреальского протокола, запрещающего использование озоноразрушающих веществ. В настоящее время в стране проводятся внутригосударственные мероприятия по присоединению Республики Беларусь к Роттердамской конвенции о процедуре предварительного обоснованного согласия и ратификации Минаматской конвенции о ртути.

Однако на национальном уровне контроль за обращением химической продукции затруднен в связи с отсутствием национальных перечней запрещенной и строго ограниченной к применению химической продукции, обращающейся на территории Республики Беларусь.

Разработка и внедрение в практику эффективных механизмов регулирования обращения химической продукции, включая переход на СГС для снижения риска и уровня воздействия опасных химических веществ на здоровье человека, продолжает быть весьма актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и предметы исследований

Объект исследований – химическая продукция, имеющая обращение на территории Республики Беларусь: производимая, экспортируемая, импортируемая.

Предмет исследований – идентификация опасности, критерии, определяющие опасные для здоровья человека свойства химической продукции.

Цель и задачи исследования

Цель – установить приоритетные критерии опасности химической продукции для населения Республики Беларусь.

Для достижения поставленной цели необходимо идентифицировать опасные свойства химической продукции, представляющей опасность для здоровья человека и имеющей обращение на территории Республики Беларусь; провести классификацию химической продукции по обнаруженным опасностям для здоровья человека в соответствии с Согласованной на глобальном уровне системой классификации опасности и маркировки химической продукции.

Материалы и методы исследований

В работе использованы официальная статистическая информация о показателях развития химической промышленности; сведения, представленные в международных базах данных свойств химических веществ и научных

исследованиях. Основными методами исследования являлись статистические и аналитические методы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Опасные для Республики Беларусь виды химической продукции

По данным Национального статистического комитета Республики Беларусь отмечается ежегодный рост числа предприятий, занятых в химическом комплексе Республики Беларусь.

Так, в 2016 году 466 предприятий были заняты в Республике Беларусь производством химической продукции, в 2017 году – 481, в 2018 году – 482, в 2019 году – 492.

На основании статистических данных было установлено, что за период 2016–2019 годы производство отдельных видов химической продукции осуществлялось в объемах, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Производство отдельных видов химической продукции в Республике Беларусь

Table 1. Production of certain types of chemical products in the Republic of Belarus

Наименование	Единица измерения	2016	2017	2018	2019
Удобрения минеральные или химические (в пересчете на 100% питательных веществ), в том числе:	тыс. тонн	7197,6	8157,4	8427,2	8553,4
азотные	тыс. тонн	843,0	854,3	870,0	988,2
калийные	тыс. тонн	6180,1	7101,8	7346,1	7348,3
фосфорные	тыс. тонн	174,6	201,3	211,1	217,0
Полимеры в первичных формах	тыс. тонн	591,4	720,8	717,1	741,4
Пестициды и прочие агрохимические продукты	тонн	28498	23070	23515	26235
Средства моющие и чистящие	тонн	63618	63377	63274	68798
Волокна химические	тыс. тонн	198,1	197,7	198,1	216,4
Косметические средства для ухода за кожей, декоративная косметика	тонн	4723,2	4716,4	5334,7	5735,1

На рисунке 1 представлена структура производства химической продукции в 2019 году (в процентах к итогу) [6]. Из рисунка видно, что первое место занимает производство основных химических веществ и удобрений; на втором месте – прочие химические продукты, на третьем месте – производство искусственных и синтетических волокон, далее следуют бытовая химия, парфюмерия, косметика, лаки и краски.

Для определения химической продукции, обращающейся на территории Республики Беларусь и представляющей опасность для здоровья человека, была разработана таблица, включающая сведения о наименовании химической продукции, коде ТНВЭД или номере CAS, количестве (тонн/год), о предполагаемых опасных свойствах.

Данная форма была направлена производителям химической продукции, а также республиканским органам государственного управления для предоставления сведений о химической продукции, находящейся в обращении на территории Республики Беларусь.

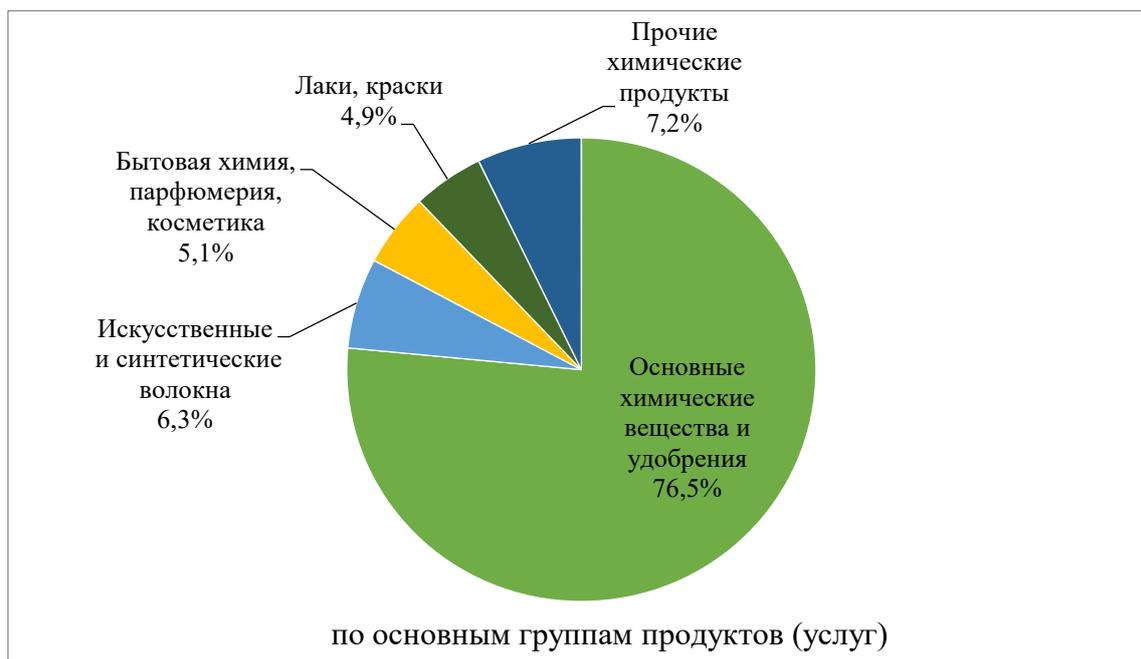


Рис. 1. Структура объема производства химических продуктов в 2019 году в Республике Беларусь (в процентах к итогу)

Fig.1. Structure of chemical production volume in 2019 in the Republic of Belarus (as a percentage of the total)

По результатам анализа официальной статистической информации о показателях развития химической промышленности и информации, полученной от 106 предприятий, занятых в химическом комплексе Республики Беларуси, определены виды химической продукции, представляющие опасность для здоровья человека, к которым были отнесены:

- промышленные химикаты (включая химические вещества с особыми характеристиками),
- средства защиты растений,
- удобрения и агрохимикаты,
- лакокрасочные материалы,
- средства бытовой химии,
- дезинфицирующие средства.

Установлено, что данные виды химической продукции представляют опасность для здоровья человека по острой токсичности при пероральном, кожном, ингаляционном путях поступления; раздражающим и sensibilizing свойствам, отдаленным эффектам, таким как, канцерогенность, мутагенность, репродуктивная токсичность, влияние на органы-мишени.

На основании полученных данных был составлен перечень химической продукции, наиболее часто используемой в промышленности и быту и оказывающей негативное влияние на здоровье человека. Данный перечень

включает в настоящее время сведения о 229 опасных веществах, входящих в состав изученной химической продукции. Работы по формированию данного перечня, проводимые в рамках выполнения научно-исследовательской работы на базе республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», продолжаются.

Идентификация опасных свойств химической продукции

Все национальные регистры и базы данных, созданы для сбора информации о химических веществах. В настоящее время регистры опасных веществ (смесей) и базы данных создаются с учетом национальных подходов и поэтому могут различаться между государствами. Тем не менее, определения большинства терминов, используемые при представлении информации, идентификации и классификации веществ и смесей совпадают. В регистры и базы данных вводится следующая информация о веществах (схема 1):

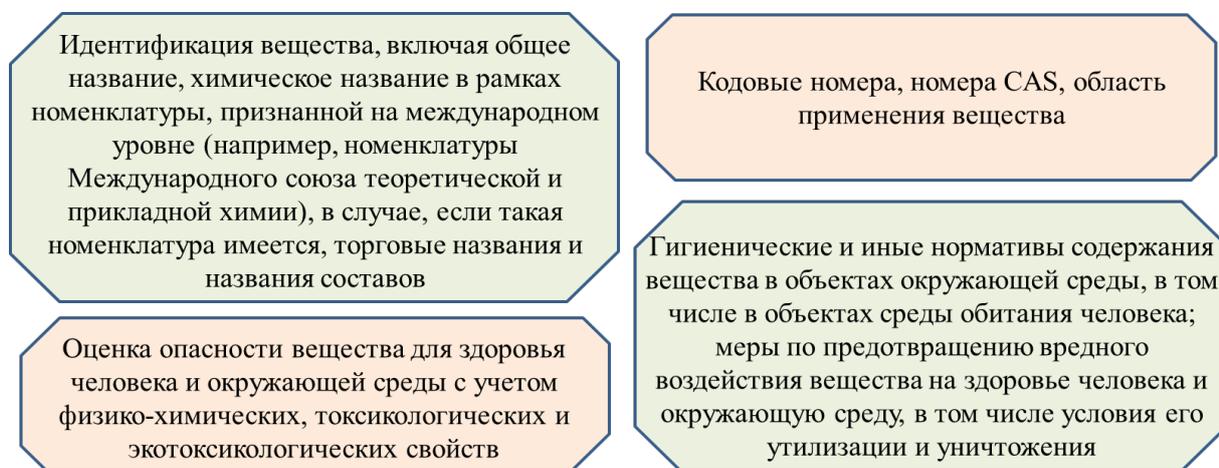


Схема 1. Информация о веществах в регистрах и базах данных [3]

Scheme 1. Information on substances in registers and databases [3]

По результатам изучения международных баз данных:

- (БД химических соединений Американского химического общества – реестр CAS (CAS Registry),
 - БД Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) – eChemPortal,
 - БД Объединенного Исследовательского Центра ЕС – ChemAgora Portal,
 - БД Национального института здравоохранения США – PubChem,
- содержащих информацию о химической продукции, а также международного опыта ведения Регистров и баз данных опасных веществ и смесей других стран (Венгрии, Италии, Польши, России, Словакии, Кореи), идентифицированы свойства химической продукции, которые могут оказывать негативное влияние на здоровье человека, такие как: острая токсичность при различных путях поступления; раздражающие и sensibilizing свойства; отдаленные эффекты.

Известно, что опасные для здоровья человека свойства химической продукции определяются: химическим строением и физическими свойствами химических веществ, а также ингредиентным составом химической смеси.

На основании полученных данных разработан перечень критериев, определяющих опасные для здоровья населения свойства химической продукции по отношению к ее видам.

Основными критериями, позволяющими идентифицировать свойства химической продукции, как опасные является способность [3, 7]:

- вызывать общетоксическое действие при различных путях поступления: перорально, через кожу, при вдыхании (ингаляционно);
- вызывать разъедание/раздражение кожи;
- вызывать серьезное повреждение/раздражение глаз;
- респираторную или кожную сенсibilизацию;
- оказывать канцерогенное действие;
- оказывать мутагенное действие;
- влиять на репродуктивную функцию;
- обладать специфической избирательной токсичностью, поражающей отдельные органы-мишени при однократном воздействии;
- обладать специфической избирательной токсичностью, поражающей отдельные органы-мишени при многократном воздействии.

Результаты анализа литературных данных на предмет возможных видов биологического воздействия изучаемой химической продукции на организм человека и их последствий представлены в таблице 2 [8].

Таблица 2. Влияние химической продукции на здоровье населения Республики Беларусь
Table 2. The impact of chemical products on the health of the population of the Republic of Belarus

Оказываемое действие химических веществ	Последствия	Примеры химических веществ
общетоксическое действие	отравление всего организма, поражение отдельных систем, что приводит к патологическим изменениям печени, почек	ароматические и хлорированные углеводороды, ртутьорганические соединения, тетраэтилсвинец, фосфорорганические вещества
раздражающее действие	воспалительная реакция слизистых оболочек дыхательных путей, глаз, легких, кожных покровов	кислоты, щелочи, хлор-, фтор-, серо- и азотсодержащие соединения
сенсibilизирующее действие (при повторном воздействии вызывают ббльший эффект, чем при первичном)	бурные реакции организма, сопровождающиеся кожными изменениями, астматическими явлениями, заболеваниями крови	бериллий и его соединения, карбонилы никеля, железа, кобальта, соединения ванадия, ртути, формальдегид
канцерогенное действие	развитие злокачественных новообразований	хром, никель, полициклические ароматические углеводороды, которые могут входить в состав сырой нефти, мазута, гудрона, битума, сажи
мутагенное действие	нарушение генетического кода, изменение наследственной информации	формальдегид, свинец, марганец
влияющие на репродуктивную функцию	нарушение функций половых органов	бензол, свинец, сурьма, марганец, никотин, соединения ртути
фиброгенное действие	мельчайшее рубцевание легких (фиброз) за счет развития соединительной ткани, что приводит к профессиональным заболеваниям – пневмокониозам	преимущественно аэрозоли металлов и их сплавов, пластмасс, аэрозоли растительного происхождения (древесная, мучная пыль), пыли стеклянного и минерального волокна

В ходе выполнения работы на основании анализа сведений, содержащихся в международных базах данных, установлено, что опасные вещества, входящие в состав изученных видов химической продукции, одновременно обладают несколькими видами опасностей для здоровья человека.

На рисунке 2 представлены результаты исследований, полученные в результате анализа данных опасных для здоровья человека свойств по видам химической продукции. Из рисунка видно, что:

- в составе **средств бытовой химии** на долю веществ, обладающих острой пероральной, острой дермальной, острой ингаляционной токсичностью, раздражающим действием, способных вызывать отдаленные эффекты приходится наибольший процент по сравнению с другими видами изученной химической продукции;
- в составе **лакокрасочной продукции** на долю опасных веществ, характеризующихся сенсibiliзирующим действием, приходится наибольший процент по сравнению с другими видами химической продукции.
- в составе **дезинфицирующих средств** доля опасных веществ, характеризующихся:
 - острой токсичностью такая же, как и для лакокрасочных материалов,
 - раздражающими свойствами – выше, чем у лакокрасочных материалов,
 - сенсibiliзирующим действием – аналогичная, как и для средств бытовой химии,
 - по отдаленным эффектам – ниже в сравнении со средствами бытовой химии и лакокрасочными материалами.

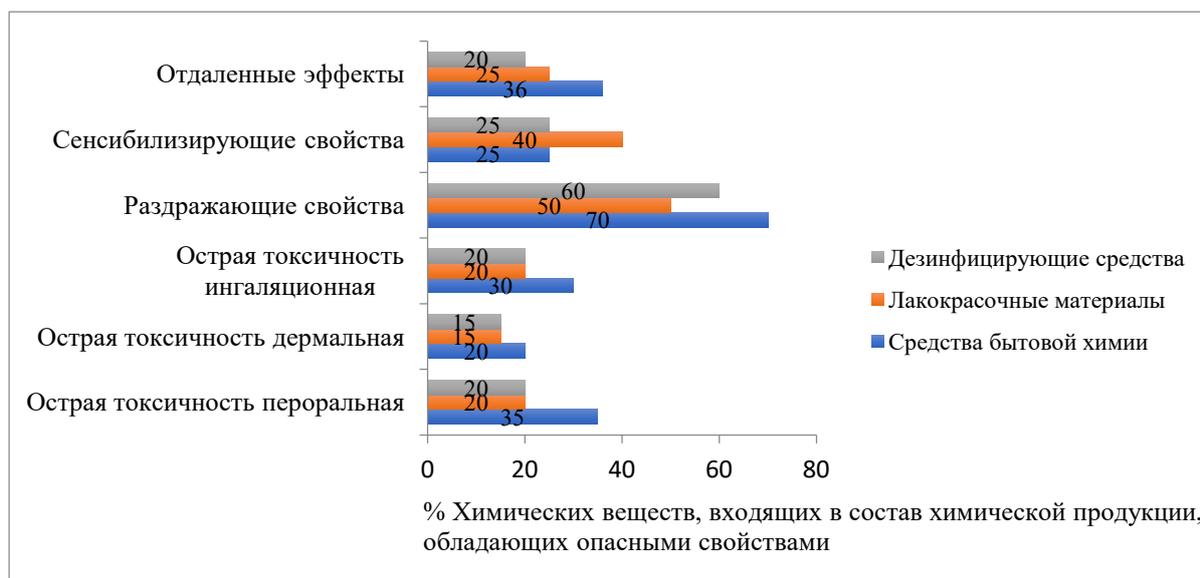


Рис. 2. Опасные свойства химических веществ, входящих в состав химической продукции, представляющей опасность для здоровья человека на территории Республики Беларусь

Fig.2. Hazardous properties of chemicals that are part of chemical products those pose a danger to human health on the territory of the Republic of Belarus

Таким образом, очевидно, что химические вещества, представляющие опасность для здоровья человека и благополучия окружающей природной среды, присутствуют во многих видах сырья, материалов, продукции и товаров, с которыми человек контактирует на производстве и в быту. В силу этого, разработка и внедрение в практику эффективных механизмов регулирования обращения химической продукции, включая гармонизацию подходов к проведению классификации опасности и маркировки химической продукции, продолжает быть весьма актуальным [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в Республике Беларусь определен перечень химической продукции, представляющей опасность для здоровья человека на территории Республики Беларусь (на данный момент включает 229 химических веществ). По результатам обзора научных статей и баз данных идентифицированы опасные для здоровья человека свойства основных видов химической продукции: промышленных химикатов, средств бытовой химии, лакокрасочных материалов, дезинфицирующих средств, средств защиты растений, удобрений и агрохимикатов производимых, экспортируемых и импортируемых на территории Республики Беларусь. Разработан перечень критериев, определяющих опасные для здоровья населения свойства химической продукции, наиболее часто используемой в промышленности и быту и оказывающей негативное влияние на здоровье человека. В соответствии с СГС проведена классификация по обнаруженным опасным свойствам для здоровья человека 70 химических веществ, входящих в состав средств бытовой химии, лакокрасочных материалов, дезинфицирующих средств. Показано, что наибольший процент изученных веществ обладает раздражающими свойствами на кожу, глаза и дыхательные пути, на втором месте химические вещества общетоксического действия при различных путях поступления, на третьем месте химические вещества, вызывающие отдаленные эффекты, такие как канцерогенность, мутагенность, репродуктивная токсичность, влияние на органы-мишени; далее следуют химические вещества, обладающие сенсibiliзирующими свойствами.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о необходимости разработки перечней химических веществ, запрещенных и ограниченных к применению на территории Республики Беларусь, что является одной из главных государственных задач с целью совершенствования контроля и повышения его эффективности за безопасным обращением химической продукции на территории Республики Беларусь.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Бенин А.И. (2017). *Программный комплекс «Тепловой взрыв (TSS)». Научные основы и методология*. СПб.: Литео.
2. Цыб С.А., Скобелев Д.О., Орлов А.Ю., Филаткин П.В., Виноградова Е.Н. (2017). Информационное обеспечение при обращении химической продукции. *Химическая безопасность*, 1(2), 130–138. <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10987>
3. Национальные регистры и перечни химических веществ: преимущества и подходы к созданию. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/373689/National-chemicals_Content_WHO_RUS_WEB4.pdf (дата обращения: 22.03.2021).
4. Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 года. <http://www.economy.gov.by/uploads/files/NSUR2030/Natsionalnaja-strategija-ustojchivogo-sotsialno-ekonomicheskogo-razvitija-Respubliki-Belarus-na-period-do-2030-goda.pdf> (дата обращения 23.03.2021).
5. Schummer J. (1999). Coping with the Growth of Chemical Knowledge: Challenges for Chemistry Documentation, Education, and Working Chemists *Educacion Quimica*, 10(2), 92–101. <http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.1999.2.66491>
6. Промышленность Республики Беларусь: статистический буклет. Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2020. <https://www.belstat.gov.by/upload/iblock/aeb/aeb02f77163a24af4b9cfe2dd576b29d.pdf> (дата обращения 22.03.2021).
7. Руткевич Т.С. (2006) Становление законодательства, регулирующего использование химических веществ в сельском хозяйстве. В кн.: *Право и демократия: сборник научных трудов, вып. 17*. Минск: БГУ. https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/19905/1/9_руткевич.pdf (дата обращения 22.03.2021).
8. Басуров В.А., Зазнобина Н.И. (2016). *Химическая безопасность: учеб. пособие*. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет.
9. Макарова А.С. (2009). Стандарты по безопасному обращению химической продукции. *Стандарты и качество*, 9, 52–55.
10. Понимание Согласованной на Глобальном уровне Системы классификации и маркировки химических веществ (СГС). http://cwm.unitar.org/publications/publications/cw/ghs/GHS_Companion_Guide_final_June2010_RUS.pdf (дата обращения 22.03.2021).

References:

1. Benin, A.I. (2017). *Thermal Explosion (TSS) Software Complex. Scientific Foundations and Methodology*. St. Petersburg: Liteo (in Russ.).
2. Tsyb S.A., Skobelev D.O., Orlov A.Yu., Filatkin P.V., & Vinogradova E.N. (2017). Information support for handling of chemicals. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 1(2), 130–138 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10987>
3. National chemicals registers and inventories: benefits and approaches to development. https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0018/361701/9789289052948-eng.pdf (accessed 22.03.2021).
4. National Strategy for Sustainable Socio-Economic Development of the Republic of Belarus for the Period up to 2030. <http://www.economy.gov.by/uploads/files/NSUR2030/Natsionalnaja-strategija-ustojchivogo-sotsialno-ekonomicheskogo-razvitija-Respubliki-Belarus-na-period-do-2030-goda.pdf> (accessed 23.03.2021). (in Russ.).

5. Schummer, J. (1999). Coping with the Growth of Chemical Knowledge: Challenges for Chemistry Documentation, Education, and Working Chemists. *Educacion Quimica*, 10(2), 92–101. <http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.1999.2.66491>
6. Industry of the Republic of Belarus: statistical booklet. Minsk: National statistical Committee of the Republic of Belarus, 2020. (in Russ.).
<https://www.belstat.gov.by/upload/iblock/aeb/aeb02f77163a24af4b9cfe2dd576b29d.pdf> (accessed 23.03.2021).
7. Rutkevich, T.S. (2006). Formation of legislation regulating the use of chemicals in agriculture. In: *Law and Democracy: Collection of Scientific Papers*, vol. 17. Minsk: BSU.
https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/19905/1/9_руткевич.pdf (accessed 22.03.2021). (in Russ.).
8. Basurov, V.A. & Zaznobina, N.I. (2016). *Chemical safety*: textbook. Nizhny Novgorod: Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod (in Russ.).
9. Makarova, A.S. (2009). Standards for the Safe Handling of Chemical Products. *Standards and Quality*, 9, 52–55. (in Russ.).
10. Understanding the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). GHS_Companion_Guide_final_June2010_RUS.pdf
http://cwm.unitar.org/publications/publications/cw/ghs/GHS_Companion_Guide_final_June2010_RUS.pdf (accessed 22.03.2021).