

№ 1

июнь

2017

*Российская академия наук*



Электронный журнал

# ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>

ISSN

2541-9811



ИХФ РАН

*Российская академия наук*

# **ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

**Том 1 № 1 июнь 2017**

Журнал основан в декабре 2016 года

Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811

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

## **Редакционный Совет**

### **Председатель Совета**

Б.Ф. Мясоедов

академик РАН, Президиум РАН, Москва

### **Члены редакционного Совета**

К.С. Даниелян

кандидат биологических наук, доктор географических наук,  
профессор, Республика Армения

В.А. Колесников

доктор технических наук, профессор,  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

В.Б. Кондратьев

доктор технических наук, ГосНИИОХТ, Москва

В.Ю. Корчак

доктор экономических наук, профессор, Секция прикладных  
проблем при Президиуме РАН

В.В. Мустафина

директор Центра «Содействие устойчивому развитию  
Республики Казахстан», Алматы

В.С. Петросян

доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по  
химической безопасности, МГУ, Москва

О.В. Печенюк

доктор делового администрирования (DBA),  
НПО "Независимая экологическая экспертиза", Кыргызстан

В.А. Потапкин

кандидат технических наук, Департамент Минпромторга  
России, Москва

О.А. Сперанская

кандидат физико-математических наук, «Эко-Согласие»,  
Москва

П.А. Стороженко

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, ГНЦ РФ  
ГНИИХТЭОС, Москва

К.К. Стяжкин

доктор биологических наук, «Корпорация «Росхимзащита»,  
Тамбов

Е.И. Тихомирова	доктор биологических наук, Саратовский государственный технический университет
В.В. Усин	доктор технических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва
А.Г. Чистяков	Российский Союз химиков, Москва

### **Редакционная коллегия**

#### **Главный редактор**

А.В. Рошин доктор технических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва

#### **Заместитель главного редактора**

А.В. Bloshenko кандидат физико-математических наук, ИХФ РАН, Москва

#### **Члены редакционной коллегии**

А.А. Берлин	академик РАН, ИХФ РАН, Москва
А.В. Анисимов	доктор химических наук, профессор, МГУ, Москва
В.А. Иванченко	кандидат физико-математических наук, Московское отделение РХО им. Д.И. Менделеева, Москва
И.В. Кумпаненко	доктор физико-математических наук, ИХФ РАН, Москва
Т.В. Савицкая	доктор технических наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
Ю.И. Скурлатов	доктор химических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва
Ю.А. Трегер	доктор химических наук, НИИЦ «Синтез», Москва
Т.Н. Швецова-Шиловская	доктор технических наук, профессор, ГосНИИОХТ, Москва
Е.В. Штамм	доктор химических наук, ИБХФ РАН, Москва

### **Редакция**

Н.Ю. Ковалева	заведующая редакцией, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
Е.Г. Раевская	ответственный редактор, кандидат химических наук ИХФ РАН, Москва
И.П. Тихонов	координатор, кандидат технических наук, ИХФ РАН, Москва
В.Г. Крашенинников	администратор сайта издания, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
И.Д. Эпинатьев	редактор, кандидат технических наук, ИХФ РАН, Москва
М.В. Дюбанов	секретарь редакции, ИХФ РАН, Москва

Адрес редакции  
119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5  
Тел. +7 495 939-73-31; +7 495 939-72-07  
E-mail: [chemsafety@list.ru](mailto:chemsafety@list.ru)  
<http://chemsafety.ru>

**Москва**

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 1, номер 1, 2017

СОДЕРЖАНИЕ	3
ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО <i>Роцин А.В., Мясоедов Б.Ф.</i>	6
<b>Обзор</b>	
НОВОЕ В МЕТОДАХ ОБНАРУЖЕНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И УНИЧТОЖЕНИЯ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ <i>Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясоедов Б.Ф.</i>	10
<b>Наноразмерные объекты и наноматериалы</b>	
ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ВОДЕ <i>Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i>	54
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИСТОВЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА ОБИТАЕМЫХ ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ <i>Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И.</i>	62
<b>Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды</b>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ <i>Петров В.Г., Шуилова М.А.</i>	71
К ВОПРОСУ О СОЗДАНИИ МЕТОДИКИ ПРИМЕНЕНИЯ МДП-СЕНСОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ НА ОБЪЕКТАХ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ <i>Михайлов А.А., Гулевский В.А., Тарасов Б.В., Сырцов В.А.</i>	78
ВОЗДЕЙСТВИЕ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕК <i>Маргарян Л.А.</i>	86
ПЕРСПЕКТИВЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВОГО И БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДОВ <i>Якушин Р.В., Колесников В.А., Бабусенко Е.С., Бродский В.А., Соловьева И.Н., Перфильева А.В., Головина В.А.</i>	92
<b>Ликвидация последствий химического заражения</b>	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДА ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА И ЛИКВИДАЦИИ НАКОПЛЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА <i>Константиновская М.В., Олискевич В.В., Григорьев В.С., Раевская Е.Г.</i>	101
<b>Методы и средства защиты</b>	
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФАЗОПЕРЕХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ <i>Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И., Соломоненко Е.В., Суворова Ю.А.</i>	123

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНОМ ОБИТАЕМОМ ОБЪЕКТЕ <i>Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Толстых С.Г., Плотников М.Ю., Дворецкий С.И.</i>	133
АНТИВИРУСНОЕ И ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ <i>Зубаиров М.М., Селянинов Ю.О., Роцин А.В., Хохлов П.С.</i>	146
<b>Утилизация и биодegradация отходов</b>	
РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД <i>Мерзлая Г.Е., Афанасьев Р.А.</i>	158
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГРИБАМИ <i>FUSARIUM SOLANI</i> <i>Хрячков В.А., Саратовских Е.А., Яруллин Р.Н.</i>	168
АНАЭРОБНАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА МИКРООРГАНИЗМАМИ <i>Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.</i>	177
<b>Источники химической опасности. Опасные химические вещества</b>	
ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ <i>Петрова С.Ю., Гомолко Т.Н., Борис О.А.</i>	193
МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИБИОТИКОВ ПЕНИЦИЛЛИНОВОЙ ГРУППЫ В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ <i>Полянских Е.И., Полоневич А.Г., Бельшева Л.Л.</i>	200
ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ЛИГНИНА ГИДРОЛИЗНОГО ДЛЯ БИООБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ <i>Борис О.А., Петрова С.Ю., Гомолко Т.Н., Анисович М.В.</i>	216
НОВАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БУТЕНОЛИДНОГО ИНСЕКТИЦИДА ФЛУПИРАДИФУРОНА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УФ-ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ <i>Кузовкова А.А., Ивашкевич Л.С.</i>	226
<b>Федеральные целевые программы</b>	
НАУКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ: ОПЫТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ <i>Панкратов А.А., Черенков П.Г., Лифшиц А.Б.</i>	238
РАЗРАБОТКА КРИТЕРИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ОЦЕНКИ ИННОВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕЗУЛЬТАТОВ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОГРАММ <i>Проничкин С.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Роцин А.В.</i>	255
<b>Нормативно-правовые и административные документы</b>	
ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В РАМКАХ ВНЕДРЕНИЯ РЕКОМЕНДАЦИЙ ООН-СГС. ОТЛИЧИЯ И НАЦИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ <i>Виноградова Е.Н., Ляшик А.М., Решетарь О.А.</i>	266

---

---

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

---

---

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»  
Сетевое издание

## ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Дорогие коллеги!

В начале нынешнего столетия проблема обеспечения химической безопасности России приобрела особую важность. Связано это было с рядом обстоятельств и, в первую очередь, с резким обострением экологических угроз для населения, угроз химического характера. Отметим основные из них:

- критическое состояние атмосферного воздуха, рост до опасных пределов содержания в нем ряда токсичных химических веществ (оксидов азота, серы, оксида и диоксида углерода и др.);
- недопустимо высокий уровень загрязненности почвы твердыми отходами, деструкция которых под воздействием природных факторов способствует образованию химически опасных вторичных продуктов;
- техногенное загрязнение гидросферы вследствие аккумуляирования в ней вредных компонентов промышленных сбросов предприятий;
- техногенное загрязнение литосферы вследствие отсутствия эффективных технологий утилизации химических промышленных и бытовых отходов;
- техногенное загрязнение сельскохозяйственных площадей и лесопарковых зон.

Источником этих угроз стало неудовлетворительное состояние большого числа опасных химических объектов на территории страны. В тот период в России функционировало более 2500 химически опасных объектов, около 70 % из которых расположены в крупных административно-промышленных центрах с населением свыше 100 тысяч человек. Насчитывалось почти 8000 различных пожаро- и взрывоопасных объектов, возможные чрезвычайные ситуации на которых могли сопровождаться и сопровождались появлением вторичных поражающих факторов, связанных с выбросами большого количества аэрозолей и газообразных токсичных химических веществ.

В эксплуатации находилось более 200 тыс. км магистральных трубопроводов. При среднем нормативном сроке 20 лет почти 15% трубопроводов находились в эксплуатации более 35 лет, еще 35% - более 20 лет. Оборудование за время экономических реформ практически не обновлялось, а амортизационные средства по назначению не использовались.

По оценкам экспертов, за счет разрушений химически опасных объектов возможно образование обширных зон химического заражения – более

20 тыс. км<sup>2</sup>. В этих зонах сейчас проживает около трети населения России (44 млн. человек).

Возможность загрязнения потенциально опасными химическими веществами атмосферного воздуха, воды, почвы, продуктов питания и пищевого сырья позволяет считать химический фактор одним из определяющих степень деградации окружающей среды и среды обитания в целом.

В сложившихся условиях решение проблемы обеспечения химической безопасности страны стало приоритетным для Правительства России. В 2003 году Президентом Российской Федерации были утверждены Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации. Постановлением Правительства Российской Федерации от 27 октября 2008 г. № 791 была утверждена федеральная целевая программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 годы)».

В 2009 году началась реализация программы, основной целью которой являлось последовательное снижение до приемлемого уровня риска воздействия опасных химических и биологических факторов на биосферу, техносферу и экологическую систему. С 2015 года работа по обеспечению химической и биологической безопасности России продолжается в рамках новой программы.

Результаты выполнения мероприятий программ в части химической безопасности рассматривались и обсуждались на трех Российских тематических конференциях «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России» в 2011, 2014 и в 2016 годах.

Инициатором проведения конференций был Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Конференции проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Президиума РАН, Минпромторга России, ФАНО России, ФГУП «ГосНИИОХТ».

В каждой конференции принимали участие более 130 ученых, представляющих научные и научно-производственные организации из различных регионов России, из них более 40 молодых ученых в возрасте до 35 лет. В списке авторов докладов также ученые из стран ближнего зарубежья – Белоруссии, Казахстана, Армении и Киргизии. Была особо подчеркнута важность эффективного сотрудничества между странами по обеспечению химической безопасности.

На конференциях рассматривались различные вопросы обеспечения химической безопасности, в том числе:

- теоретические аспекты обеспечения химической и биологической безопасности: расчеты, моделирование, распространение загрязнителей и др.
- методы и средства выявления источников химической и биологической опасности;
- оценка риска химической и биологической безопасности и методы экспертного анализа результатов работ в области обеспечения химической и биологической безопасности;
- перспективные технологии, методы и средства технической защиты, профилактики и ликвидации последствий химического и биологического заражения;
- исследования и разработка национальных законодательных, нормативных, правовых и административных мер обеспечения химической и биологической безопасности и др.

В июне 2016 года в г. Москве состоялась «III Российская конференция с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России». На конференции было принято решение о необходимости создания нового электронного журнала «Химическая безопасность». Основная цель этого журнала - анализ и оперативное распространение научно-технической информации по различным вопросам проблемы обеспечения химической безопасности России.

Актуальность такого издания очевидна, поскольку химическая безопасность – это важный аспект, влияющий на качество жизни населения нашей страны. Риски, связанные с химическим загрязнением, часто остаются неосознанными, и многое зависит от широкого и своевременного информирования населения обо всех проблемных вопросах в этой области.

Учредителем журнала является Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. В редакционный Совет и редакционную коллегию журнала вошли известные ученые, работающие в направлениях, соответствующих тематике журнала, из России и других стран.

С момента принятия решения о создании нового журнала прошел почти год, и вот перед вами первый номер. В нем представлены результаты работ ученых из России, Армении и Белоруссии. Мы планируем, что рубрикатор журнала будет включать широкий круг актуальных направлений рассматриваемых вопросов:

- Обзоры по различным аспектам обеспечения химической безопасности;
- Опасные химические вещества и источники их поступления;
- Наноразмерные объекты и наноматериалы;
- Методы и средства мониторинга состояния окружающей среды, воды,

- почвы, воздуха;
- Методы и средства технической защиты населения и окружающей среды от воздействия опасных химических факторов;
  - Методы и средства ликвидации последствий химического заражения;
  - Новые материалы, вещества и технологии их получения при утилизации опасных химических веществ;
  - Утилизация и биodeградация отходов;
  - Результаты выполнения федеральных целевых программ.

Первый номер журнала выходит в 2017 году. Знаменательным моментом этого события является тот факт, что нынешний год Указом Президента России объявлен годом экологии.

Мы надеемся и уверены, что наше плодотворное сотрудничество будет продолжаться и расширяться, и мы сможем внести значительный вклад в сохранение и процветание нашей общей планеты Земля.

С уважением,

Председатель Редакционного Совета,  
академик РАН

Б.Ф. Мясоедов



Главный редактор,  
д.т.н., профессор

А.В. Роцин



## НОВОЕ В МЕТОДАХ ОБНАРУЖЕНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И УНИЧТОЖЕНИЯ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*И. В. Кумпаненко<sup>1\*</sup>, А. В. Роцин<sup>1</sup>, А. А. Берлин<sup>1</sup>, Б. Ф. Мясоедов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, \*e-mail: [ivkumpan@chph.ras.ru](mailto:ivkumpan@chph.ras.ru)

<sup>2</sup>Президиум РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

В представленной обзорной статье содержится описание результатов работ, выполненных в последние годы в Отделе проблем химической безопасности Института химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, посвященных разработке новых и усовершенствованию существующих методов и средств анализа химического загрязнения окружающей среды, оценке степени его опасности и разработке технологий очистки и ликвидации последствий такого загрязнения.

*Ключевые слова:* колориметрия, молекулярно-импринтированные полимеры, селективное концентрирование загрязняющих веществ, предотвращение и ликвидация последствий разливов нефти и нефтепродуктов, автоматическое управление процессом водоочистки, электрокинетическая ремедиация почвы, сухая очистка поверхности от радионуклидов.

### ВВЕДЕНИЕ

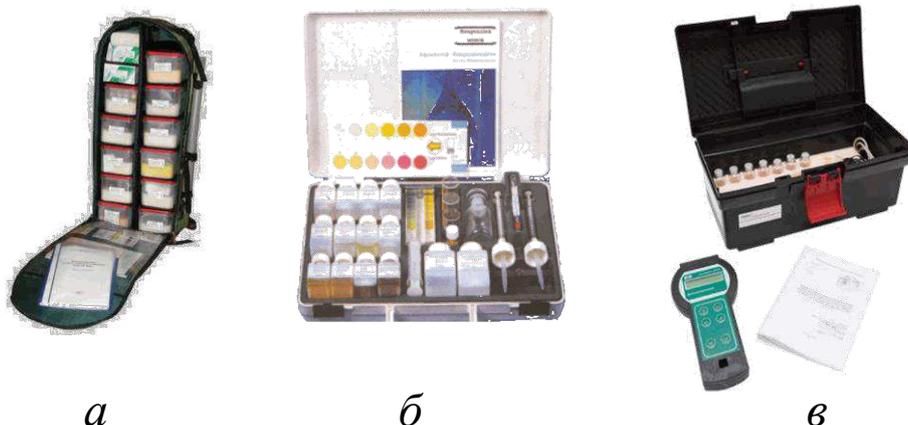
В обзоре рассматриваются две группы методов. К первой из них относятся работы, посвященные исследованию методов и средств обнаружения и идентификации химически опасных веществ (ХОВ). В частности, рассмотрены цветометрические методы анализа ХОВ в воде и использование концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) в полимерных пленках с целью увеличения избирательности и чувствительности аналитических методов, в частности метода спектроскопии подвижности ионов. Ко второй группе относятся методы и средства очистки окружающей среды от ХОВ. В этой части статьи представлены методы предотвращения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, совершенствования технологии очистки воды, электрокинетической очистки почвы и сухой дезактивации поверхностей.

### ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ. МНОГОКАНАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТР

В настоящее время в большинстве методов экспресс-анализа ХОВ в воде используются индикаторные тест-формы на основе хромогенных реагентов, реагирующих на наличие в водной среде тех или иных анализируемых веществ – аналитов [1] (рис. 1).

Преимуществами использования индикаторных тест-форм являются:

- высокая избирательность (селективность) по отношению к разным анализам;
- наличие в научной литературе объемной базы данных по хромогенным реагентам для большинства анализатов, представляющих интерес;
- доступность (невысокая стоимость) тест-форм и сопутствующих приспособлений;
- простота в применении метода – средняя квалификация операторов.



**Рис. 1.** Примеры серийных образцов отечественных и зарубежных технических средств контроля химических показателей качества воды: *а* – войсковая укладка-лаборатория полевого химического контроля «УКВ»; *б* – индикаторный набор Aquamerck – Merck; *в* – фотоколориметр Экотест 2020.

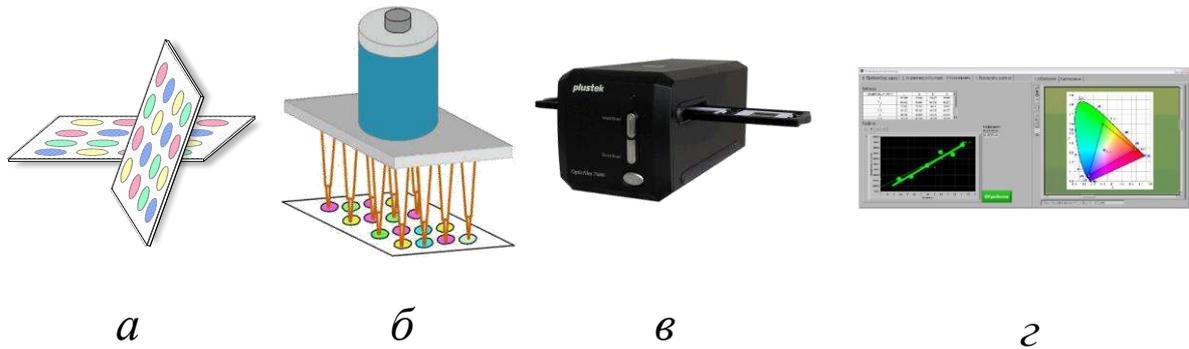
Однако у существующих индикаторных тест-форм имеется существенный недостаток, связанный с тем, что для них характерны отдельные процедуры измерения и обработки результатов для каждого анализата. Это обстоятельство приводит к резкому возрастанию суммарного времени аналитических исследований, иногда занимающего несколько дней в отношении одного образца.

Данный недостаток был устранен в предложенной нами разработке многоканального капельно-сканерного колориметра для анализа многокомпонентных водных растворов.

Основными признаками многоканальности являются следующие характеристики:

- реакции хромогенных реагентов с соответствующими им анализатами «запускаются» и протекают одновременно для всех анализатов, присутствующих в воде;
- оцифровка и последующая обработка цветометрических данных производится одновременно для всех анализатов.

В качестве главных составных элементов многоканального устройства следует отметить тест-слайды (матричные тест-формы), многоканальный матричный дозатор, сканер и программу оцифровки и последующей обработки цветометрических данных [2] (рис. 2).



**Рис. 2.** Составные элементы многоканального устройства: *а* – тест-слайды (матричные тест-формы), *б* – многоканальный матричный дозатор, *в* – слайд-сканер, *г* – программа оцифровки и последующей обработки цветометрических данных.

Рассмотрим каждый из этих элементов.

*Тест-слайд*, представляет собой шаблон-каркас прямоугольной формы, изготовленный из пластика (тефлон) толщиной 1 мм, с круглыми сквозными отверстиями, заполненными индикаторными тест-формами (носители плюс хромогенные аналитические реагенты). В одном из вариантов исполнения тест-слайд имеет 16 отверстий диаметром 4 мм, расположенных в упорядоченном матричном виде на площадке размером  $35 \times 24$  мм, соответствующей стандартному размеру фотографического слайда.

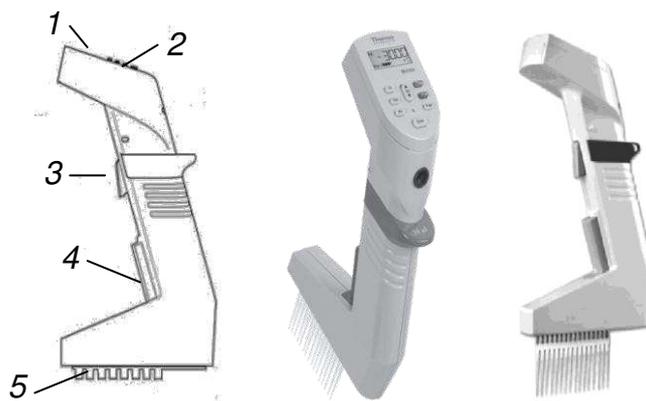
Для фиксации тест-слайда внутри отверстий на две стороны поверхности шаблона наносятся наружные покрывающие элементы в виде водопроницаемого, оптически прозрачного нетканого материала, например, прессованного стекловолокна толщиной 0,25 мм. Тест-слайд позволяет одновременно проводить хромогенные реакции каждого из аналитов, входящих в состав анализируемого раствора, с соответствующими им индикаторными тест-формами, находящимися в тест-слайде, обеспечивая тем самым многоканальность колориметра.

*Многоканальный матричный дозатор.* Точное дозирование пробы анализируемой воды, вступающей в контакт с тест-формой, определяет повторяемость и воспроизводимость аналитического сигнала и, в конечном счете, точность определения концентраций аналита в воде. С другой стороны, эта процедура может занимать достаточно много времени, и разработчики сталкиваются с известными трудностями при попытках ее автоматизации.

Чаще всего для решения проблемы автоматизации дозирования используются схемы автосамплеров с применением перистальтических насосов или пипеток. В описываемой работе использовалась система дозирования, основанная на принципах дозирующих пипеток, так как в последнее время наблюдается значительный прогресс в разработке и налаживании серийного производства многоканальных пипеток, оснащенных электронной системой управления процедурой отбора, формирования и подачи жидких проб.

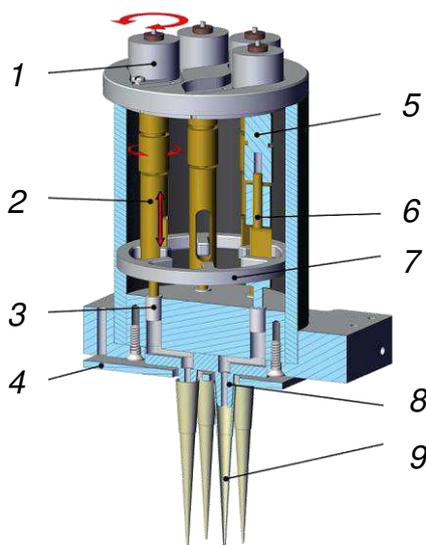
На рынке лабораторного оборудования имеется большой выбор таких дозаторов, как механического, так электронного исполнения. Для изготовления дозатора нами в качестве исходного образца-прототипа была выбрана матричная электронная многоканальная пипетка (Matrix Electronic Multichannel Pipette), серийно выпускаемая фирмой Thermo Fisher Scientific (США).

Схематический чертеж и изображение этой пипетки показаны на рис. 3. Эта пипетка позволяет *одновременно* подавать анализируемые пробы воды в соответствующие тест-формы в виде капель с программируемыми дозируемыми объемами независимо по разным каналам и с разными скоростями.



**Рис. 3.** Матричная электронная многоканальная пипетка производства фирмы Thermo Fisher Scientific (США): 1 – дисплей, 2 – клавиатура, 3 – рычаг заполнения, 4 – рычаг сброса наконечников, 5 – посадочные переходники для наконечников.

На базе такой пипетки нами был разработан многоканальный электронный матричный дозатор (рис. 4).



**Рис. 4.** Матричный дозатор. 1 – шаговый двигатель, 2 – толкатель, 3 – поршень, 4 – сбрасыватель наконечников, 5 – цанга, 6 – ходовой винт, 7 – фиксатор, 8 – переходник для наконечника, 9 – наконечник.

Матричный дозатор обладает следующими важными характеристиками:

- независимая подача жидкости по каждому из каналов;
- широкий, достаточный для поставленных задач, диапазон установки объема дозирования (0,5÷850,0 мкл);
- высокая точность дозирования (относительная погрешность < 2,5%);
- изменение скорости дозирования (5 режимов скоростей);
- возможность программирования процедуры дозирования отдельно для каждого канала.

*Слайд-сканер* позволяет провести одновременную оцифровку цветowych изображений и получить значения координат цвета всех тест-форм, размещенных в тест-слайде. Данная возможность обеспечивает свойство многоканальности считывания аналитического сигнала, что, в свою очередь, значительно сокращает время обработки цветowych данных прореагировавших тест-форм.

Выбор слайд-сканера важен для компоновки многоканального колориметра с точки зрения соблюдения необходимых технических требований к качеству передачи цвета и необходимости минимизации его стоимости.

В настоящее время налажен серийный выпуск слайд-сканеров очень широкой номенклатуры, отличающихся по своим техническим возможностям и стоимости. На основе анализа имеющихся в продаже сканеров нами был выбран оптимальный вариант – слайд-сканер Plustek OpticFilm 7600i Ai, показанный на рис. 2в. В конструкции разработанного многоканального сканерного колориметра нами была использована функциональная «начинка» этого слайд-сканера.

*Программа оцифровки и последующей обработки цветометрических данных.* Все выпускаемые в настоящее время сканеры при оцифровке использует систему цветowego пространства *RGB* (*red, green, blue*), в которой любой цвет представляется в виде наложения красного, зеленого и синего цветов. Вклад каждого из этих цветов характеризуется цифровым значением, изменяющимся в интервале от 0 до 255.

Однако систему *RGB* невозможно использовать для концентрационных измерений, так как в ней отсутствуют цифровые параметры, функционально связанные с показателем окраски продукта хромогенной реакции, зависящим от концентрации аналита, – светлотой. Такой показатель имеется в системе *Lab*, разработанной в 1976 г., являющейся сейчас международным стандартом.

В цветовой пространстве *Lab* значение светлоты отделено от значения хроматической составляющей цвета (тон, насыщенность). Светлота задана координатой *L* (изменяется от 0 до 100, то есть от самого темного до самого светлого), хроматическая составляющая – двумя декартовыми координатами *a* и *b*, каждая из которых изменяется от -128 до 127. Первая из них обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого до пурпурного, вторая – от синего до желтого.

Светлота, как уже говорилось выше, однозначно зависит от концентрации хромофора *C*. Известно, что при анализе цветowych координат отраженного света зависимость координаты *L* (светлоты) в цветовой пространстве *Lab* от

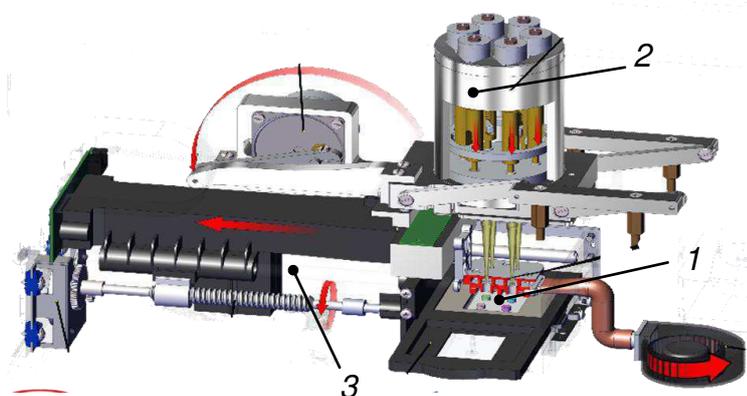
концентрации хромофора в твердой подложке, описывается убывающей экспонентой. В результате изучения зависимостей изменения светлоты от содержания окрашенных веществ для широкого спектра аналитов нами показано [3-5], что зависимость  $L$  от  $C$  аналогична зависимости спектрального пропускания от концентрации и ее можно описать выражением:

$$L = 100 \times \exp(-kC) \quad (1),$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, являющийся аналогом коэффициента поглощения в законе Бугера-Ламберта-Бера.

Преобразование системы цветиметрических координат  $RGB$  в систему  $Lab$ , аппроксимация экспериментальных зависимостей теоретическими вида (1) и расчет концентраций хромофоров входит в алгоритм программы оцифровки и последующей обработки цветиметрических данных.

С использованием описанных выше элементов многоканальности нами был разработан, изготовлен и испытан многоканальный капельно-сканерный колориметр. Механическая схема колориметра показана на рис. 5.



**Рис. 5.** Механическая схема многоканального капельно-сканерного колориметра. 1 – тест-слайд, 2 – многоканальный матричный дозатор, 3 – слайд-сканер.

Изготовленный макетный образец колориметра показан на рис. 6. Макетный образец был испытан согласно методикам ГОСТ 27384-2002. Было установлено, что колориметр обладает следующими характеристиками:

- анализируемые вредные вещества: аммоний-ион ( $\text{NH}_4^+$ ), алюминий ( $\text{Al}^{3+}$ ), железо (Fe, суммарно), медь (Cu, суммарно), мышьяк (As, суммарно), нефтепродукты, суммарно, нитриты (по  $\text{NO}_2^-$ ), нитраты (по  $\text{NO}_3^-$ ), сульфаты (по  $\text{SO}_4^{2-}$ ), сульфиды ( $\text{S}^{2-}$ ), хлориды (Cl), фенолы (фенольный индекс), цинк ( $\text{Zn}^{2+}$ ), АПАВ, свинец (Pb, суммарно);
- относительная погрешность измерения концентраций 15-ти ОХВ из списка приоритетных загрязнителей водной среды удовлетворяет нормативам ГОСТ 27384-2002;
- предел чувствительности по вредным веществам (базовый комплект) – 0,5 ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;
- быстродействие (регистрация одного цикла измерений) –  $2 \div 2,8$  мин;

- диапазон рабочих температур:  $+10^{\circ} - +40^{\circ}\text{C}$ ;
- массогабаритные характеристики – переносное устройство, масса 2,85 кг.

Результаты испытаний показали, что концентрация перечисленных анализируемых веществ определяется удовлетворительно в 75% случаев. В случае неудовлетворительной оценки отклонение погрешности измерения от нормы ГОСТ не превышает 20%. Однако при увеличении числа измеряемых контрольных проб от 2-х до 5-7 следует ожидать увеличения доли удовлетворительных оценок до 90%.



**Рис. 6.** Макетный образец многоканального капельно-сканерного колориметра.

#### СРЕДСТВА СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛОС С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Проблема увеличения чувствительности и селективности средств обнаружения и идентификации ХОВ может быть решена с помощью сорбирующих материалов, избирательно концентрирующих аналит в области контакта с чувствительным элементом регистрирующего устройства. К настоящему времени наиболее успешными и продвинутыми в этой области можно считать исследования, связанные с созданием специальных гетероциклических соединений, и разработка методов синтеза молекулярно-импринтированных полимеров (МИП).

##### *Гетероциклические соединения как молекулярные рецепторы.*

В основе сенсорных систем, построенных по принципу молекулярного распознавания, лежит способность некоторых «больших» молекул (называемых хозяевами) связывать специфическим образом в комплексы молекулы аналита (называемые «гостями»), выделяя последние из ряда других молекул, находящихся в анализируемой среде. К таким большим молекулам относятся молекулы гетероциклических соединений, например, каликсарены, циклодекстрины, краун-эфир, криптанды и некоторые другие (рис. 7) [6, 7].



**Рис. 7.** Гетероциклические соединения.

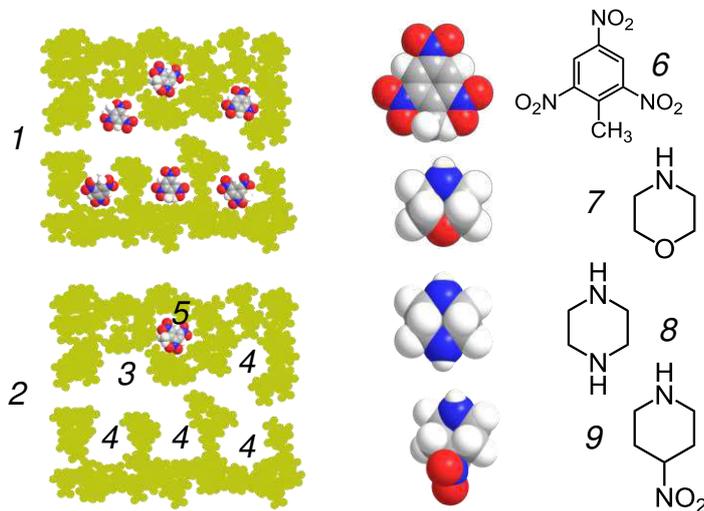
Резкое возрастание селективности по отношению к определенным молекулам в ходе комплексообразования обусловлено взаимодополняющими друг друга с точки зрения размера и структуры полостями молекулы-хозяина и молекулы-гостя, а также наличием в молекулах правильно расположенных друг по отношению к другу центров специфического взаимодействия. Последние определяются возможными для данной пары молекул типами межмолекулярных взаимодействий, среди которых можно упомянуть обменные взаимодействия, водородную связь, а также гидрофобные взаимодействия. Очевидно, что, варьируя природу гетероатомов X, Y, Z, W, V (O, S, N), тип заместителей ( $R^{\prime\prime}$ ), размеры циклов (n, m, k), можно в большей или меньшей степени подобрать молекулу-хозяина, более всего соответствующую молекуле-гостю.

Иммобилизуя гетероциклические соединения на твердых подложках или отверждая их в виде пленок, можно получить высокоселективные сорбенты или пленки, способные резко повысить концентрацию специфичного для данного сорбента вещества в контакте с чувствительным элементом измерительного прибора.

К сожалению, список аналитов, представляющих интерес с точки зрения рассматриваемых в настоящей статье проблем, для которых удалось подобрать высокоселективного гетероциклического «хозяина», в настоящее время крайне ограничен. Это связано с тем, что не представляется возможным строго спланировать синтез гетероциклического соединения с селективными свойствами по отношению к заранее обозначенной молекуле. Задача поиска молекулярного рецептора с заранее заданными селективными комплексообразующими свойствами решается, как правило, перебором методом проб и ошибок множества вариантов, синтезированных ранее соединений, путем испытания их комплексообразующей способности по отношению к тому или иному аналиту. В этой связи более перспективным является направление исследований по созданию МИП [8-10].

**Молекулярно-импринтированные полимеры.**

Молекулярное импринтирование состоит в подборе миниатюрного искусственного «замка» для молекулы, которая играет роль «ключа». Синтез МИП осуществляется путем сополимеризации мономеров в присутствии молекул-шаблонов. Реакция полимеризации начинается с образования комплексов между шаблоном и функциональными мономерами на основе ковалентного взаимодействия их функциональных групп. В ходе процесса сополимеризации с участием сшивающего агента комплексные соединения мономеров с шаблонами фиксируются в рамках жесткой полимерной структуры. В результате последующего удаления шаблона с помощью экстракции органическим растворителем в полимере возникают отпечатки полостей, комплементарных молекуле шаблона по размеру, форме и расположению функциональных групп. Образующаяся сшитая полимерная матрица содержит участки, способные к высокоспецифическому взаимодействию с молекулами шаблона или его аналога. На рис. 8 схематично показан синтез МИП, предназначенных для концентрирования взрывчатых веществ (ВВ).



**Рис. 8.** Синтез МИП для концентрирования ВВ. 1 – сшитый сополимер трехмерной сетчатой структуры с шаблонами, 2 – сшитый сополимер с вымытыми шаблонами, 3 – открытые мезо- и макропоры, 4 – открытые микропоры, 5 – замкнутые стерически недоступные микропоры, 6-9 – шаблоны, 6 – тринитротолуол, 7 – морфолин, 8 – пиперазин, 9 – нитропиперидин.

В зависимости от состава и структуры МИП они способны по-разному связывать аналиты различной природы. Степень связывания определяется свободной энергией взаимодействия. Задачу теоретического предсказания состава МИП можно сформулировать следующим образом: по начальной структуре аналита необходимо определить такую структуру МИП, чтобы свободная энергия взаимодействия между ними была минимальной.

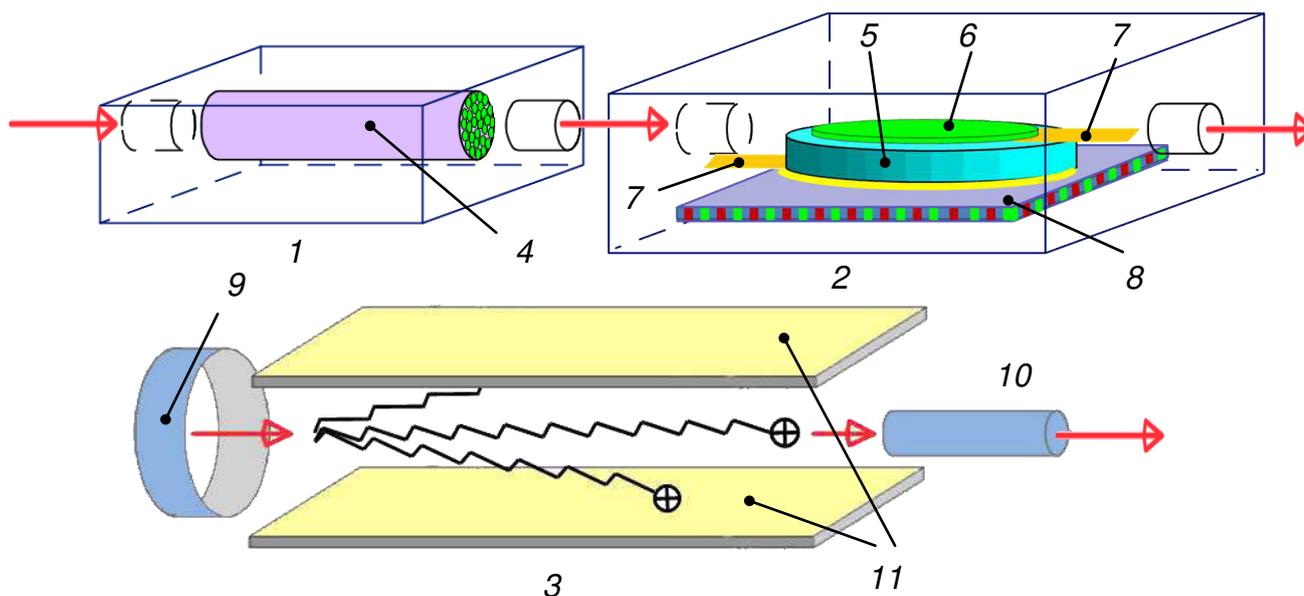
Аналит взаимодействует с МИП путем нековалентных взаимодействий, а именно, за счет ван-дер-ваальсовых, электростатических сил и водородных связей. Кроме этого, при таком взаимодействии происходит ограничение

подвижности аналита и компонентов МИП, что приводит к энтропийным изменениям. Корректно учтя все эти эффекты, можно построить теоретическую модель, описывающую взаимодействие аналита с МИП, и на базе этой модели предсказать оптимальную структуру последнего с целью его последующего синтеза. При такой постановке задачи она разбивается на следующие этапы:

- расчет возможных структур МИП из выбранных «строительных блоков»;
- определение оптимальной геометрии и положения компонентов МИП относительно аналита для каждой структуры МИП, полученной на предыдущем этапе;
- расчет свободной энергии взаимодействия фрагментов МИП с аналитом в оптимальном положении;
- выбор структур МИП с минимально возможной свободной энергией взаимодействия.

### ***Массочувствительный концентратор ЛОС для спектрометра подвижности ионов.***

Пленка МИП была использована для разработки массочувствительного концентратора ЛОС для спектрометра подвижности ионов (СПИ) [11]. Общая схема испытаний концентратора показана на рис. 9.



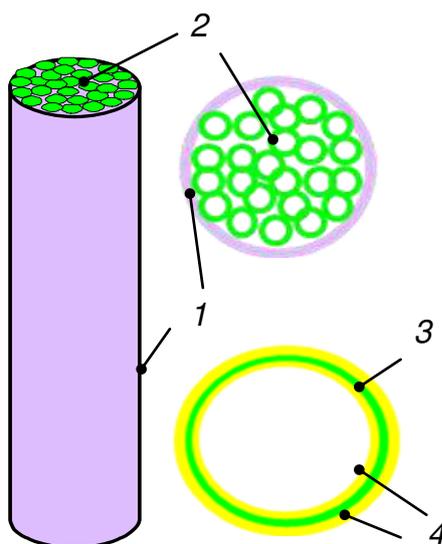
**Рис. 9.** Общая схема испытаний концентратора ЛОС. 1 – тест-образец ЛОС, 2 – концентратор ЛОС, 3 – дрейфовая камера СПИ, 4 – тест-образец, 5 – пьезокристалл из ST (AT) среза кварца, 6 – пленка МИП, 7 – электроды из золота, 8 – термоэлектрический элемент Пельтье, 9 – ионизатор анализируемого потока молекул, 10 – детектор Фарадея, 11 – электроды отклоняющего поля.

Испытательный комплекс состоит из сменных тест образцов – источников паров аналита ( $ВВ$ ,  $10^{-9}$ - $10^{-14}$  г/см<sup>3</sup>), концентратора ЛОС и дрейфовой камеры СПИ.

Тест-образцы предназначены для генерации паров ВВ с различными концентрациями. Схематически тест-образец показан на рис. 10.

Тест-образцы представляют собой металлические пеналы со съёмными крышками с обоих концов для прокачки воздуха сквозь пенал. Внутри пенала находятся плотно упакованные стеклянные капилляры диаметром около 1 мм, всего около 30 штук. На стенки каждого капилляра с внутренней и внешней стороны нанесен тонкий слой раствора ВВ в полистироле. Концентрация ВВ в твердой фазе составляет для разных образцов: 3%, 1%, 0,3%, 0,1%, 0,03% и 0,01%. Такой диапазон концентраций позволяет обеспечить в продуваемом сквозь пенал воздухе давление пара ВВ от близкого к насыщенному до  $10^{-14}$  г/см<sup>3</sup> в образце 0,01%.

Предварительная калибровка тест-образцов производилась с помощью генератора газов ГДП-102, предназначенного для приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) компонентов в воздухе, путем сравнения сигналов СПИ датчика при поступлении в него паровоздушных смесей от генератора газов ГДП-102 и от тест-образцов. При этом концентрация ВВ в воздухе зависела как от концентрации ВВ в полистироле, так и от скорости паровоздушного потока.



**Рис. 10.** Тест-образец: 1 – металлический пенал, 2 – стеклянные капилляры, 3 – стеклянный капилляр, 4 – пленка: твердый раствор ВВ в полистироле (0,01-3%).

Принцип действия генератора газов ГДП-102 основывается на смешении потока газа-разбавителя, в данном случае осушенного лабораторного воздуха, и потока целевого компонента, создаваемого с помощью сменных источников микропотоков мембранного типа.

В качестве газа-разбавителя использовался поверочный нулевой газ (воздух) (ПНГ) по ТУ 6-21-5-82 или синтетический воздух ГСО-ПГС O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> № 3732-87 1-го разряда по ТУ 6-16-2956-92, ГОСТ 17433-80.

Значение массовой концентрации целевого компонента ПГС на выходе генератора ГДП-102 рассчитывалось по формуле:

$$C = \frac{G_N}{R} \cdot 1000, \quad (2)$$

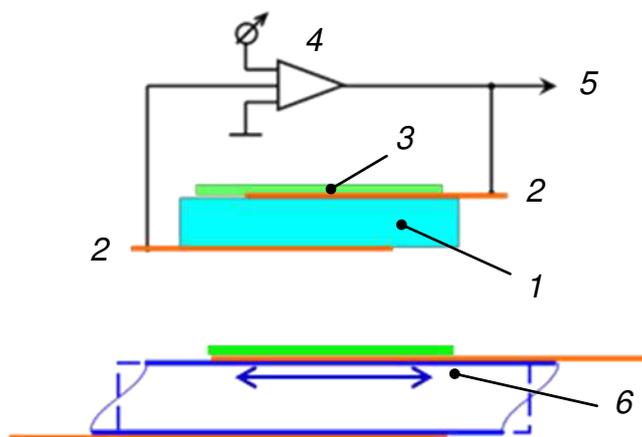
где  $C$  – массовая концентрация целевого компонента в газовой смеси, мг/м<sup>3</sup>;  $G_N$  – массовый расход (производительность) источника микропотока при номинальной температуре термостатирования, мкг/мин;  $R$  – расход газа-разбавителя по индикатору, см<sup>3</sup>/мин.

Список некоторых из ВВ, участвующих в испытаниях лабораторного макета приборного комплекса СПИ, приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Список некоторых ВВ, участвующих в испытаниях лабораторного макета приборного комплекса СПИ

ВВ	Концентрация насыщенного пара в воздухе при 20°C, г/см <sup>3</sup>
Гексоген российский	10 <sup>-14</sup>
Нитроглицерин	10 <sup>-9</sup>
Нитроманнит	
2,4,6-тринитротолуол (ТНТ)	3,7×10 <sup>-11</sup>
Этиленгликольдинитрат (ЭГДН)	2,3×10 <sup>-7</sup>

Для контроля количества аналита, адсорбированного пленкой МИП в концентраторе, последнему необходимо придать свойство массочувствительности. С этой целью пьезокристалл 5 (рис. 9) включается в контур кварцевых микровесов, показанный на рис. 11.



**Рис. 11.** Пьезокристалл в контуре кварцевых микровесов. 1 – пьезокристалл, 2 – Au электроды, 3 – пленка МИП, 4 – ВЧ-усилитель, 5 – сигнал  $f$ , 6 – колебания пьезокристалла.

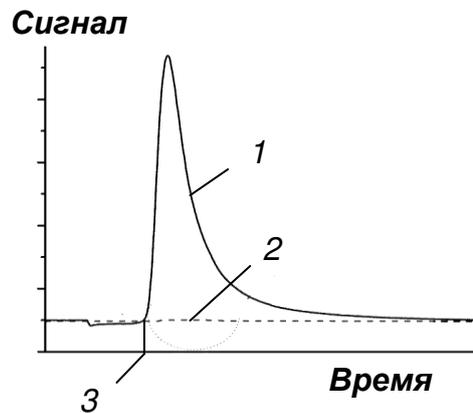
При адсорбции ЛОС в пленке МИП ее масса  $M$  увеличивается. В результате уменьшается частота  $f$  собственных колебаний пьезокристалла. В небольшом частотном интервале зависимость изменения частоты  $\Delta f$  от изменения массы  $\Delta M$  описывается уравнением:

$$\Delta f = 2.3 \cdot 10^6 \cdot f^2 \cdot \Delta M / A \quad (3),$$

где  $A$  – константа.

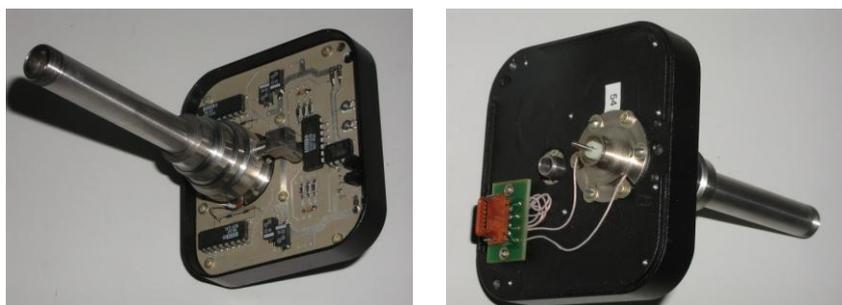
Таким образом, измерив изменение частоты  $\Delta f$ , можно рассчитать изменение массы  $\Delta M$ , а, следовательно, количество адсорбированного в пленке МИП анализа.

Термоэлектрический элемент Пельтье 8, показанный на рис. 9, предназначен для нагрева пьезокристалла и пленки МИП на нем с целью десорбции накопившегося в пленке анализа. Затем десорбированный анализ направляется в ионизатор 9 и дрейфовую камеру СПИ для измерения спектра ионной подвижности с помощью детектора Фарадея. На рис. 12 показаны типичные сигналы на выходе из детектора Фарадея с использованием процедуры предварительного концентрирования и без нее.



**Рис. 12.** Влияние предварительного концентрирования анализа в пленке МИП на величину его сигнала в СПИ. 1 – сигнал при наличии концентрирования, 2 – сигнал без концентрирования, 3 – момент включения нагрева пленки МИП.

Концентрирование позволяет увеличить сигнал на несколько порядков. С целью апробации данного вывода нами был сконструирован и изготовлен макетный образец СПИ с массочувствительным концентратором ЛОС. Фотографии макета в различных ракурсах показаны на рис. 13.

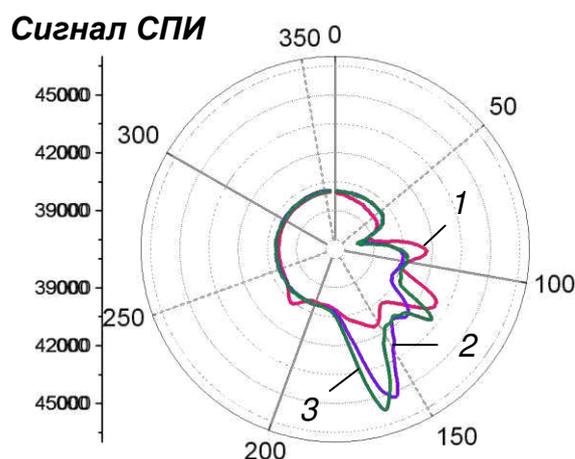


**Рис. 13.** Макетный образец СПИ с массочувствительным концентратором ЛОС.

С использованием макетного образца нами были измерены и изучены спектры ионной подвижности 28 образцов различных ВВ. На рис. 14 представлены в сравнении спектры тротила, нитроманнита и гексогена, измеренные при концентрациях ВВ:  $1 \cdot \text{трлн}^{-1}$ ,  $5 \cdot \text{трлн}^{-1}$  и  $1 \cdot \text{млрд}^{-1}$ , соответственно.

Видно, что несмотря на очень низкую концентрацию ВВ, получены достаточно большие сигналы, которые позволяют идентифицировать вещества и проводить на их основе количественный анализ. В частности, нами была использована технология распознавания «электронный нос» VaporPrint<sup>®</sup> для расчета на основе данных сигнала СПИ плотности вероятности функций «сигнал + помехи»  $p_x$  и «помехи»  $p_n$ . Используя эти функции, легко рассчитать вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ  $P_v$  и вероятность ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ  $P_f$  с помощью формул:

$$P_v = \int_{x_0}^{\infty} p_x(x) dx \quad P_f = \int_{x_0}^{\infty} p_n(x) dx$$



**Рис. 14.** Круговые диаграммы спектров ионной подвижности ВВ. 1 – тротил, 2 – нитроманнит, 3 – гексоген.

Рассчитанные величины этих вероятностей для некоторых из изученных ВВ приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ и вероятность ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ

ВВ	$P_v$	$P_f$
Тротил	99	3
Нитроманнит	98	4
Гексоген	97	5
Динамит	98	3

Испытуемый приборный комплекс СПИ демонстрирует возможность формировать относительную величину сигнала о возможном обнаружении ВВ для учета в общем правиле принятия решения на уровне 100% от пороговой чувствительности прибора. Кроме того, благодаря высокой вероятности достоверного обнаружения критической массы существует возможность формирования сигнала, соответствующего 97% степени подозрения на наличие ВВ.

Очевидно, что оцененные вероятности достоверного обнаружения критической массы взрывчатого вещества ( $\geq 97\%$ ), также как вероятности ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ ( $\leq 5\%$ ), приведенные в табл. 2, не зависят от агрегатного состояния ВВ, формы и вида, а также принятых мер маскировки, так как объектом обнаружения являются пары ВВ, концентрация которых в воздушной среде не зависит от этих условий.

### **ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ И ЛИКВИДАЦИЯ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

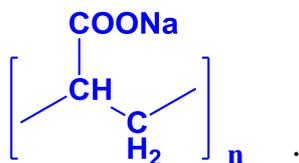
Нефть и продукты ее переработки (ННП) в случае их разлива являются в настоящее время наиболее опасными источниками загрязнения окружающей среды. Ситуация усугубляется разнообразием видов самих источников, шириной их распространения, объемами загрязняющих веществ, а также величиной нагрузки и ущерба, нанесенного природной среде в результате разлива. Аварийные ситуации, приводящие к значительным разливам, требуют оперативных мер по локализации, сбору и нейтрализации источника опасности, а природная среда (почва, вода) – оперативной и качественной реабилитации, для чего необходимы эффективные технические средства.

Очистка водной среды и грунтов от разлившихся углеводородов может быть осуществлена механическими, биохимическими и физико-химическими средствами. К механическим относится широкий круг методов, от сбора загрязнений вручную до применения боновых заграждений и нефтемусоросборщиков (скиммеров) [12]. Из биохимических методов наиболее распространенным и эффективным является биорекультивация загрязненных ННП почв и водной поверхности с использованием препаратов нефтедеструкторов на основе штаммов аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов [13, 14]. Отличительным признаком физико-химических методов является использование адсорбирующих материалов. Настоящее исследование посвящено рассмотрению возможностей усовершенствования качественных характеристик адсорбентов ННП, разработке методов предотвращения их просачивания и методов их загущения.

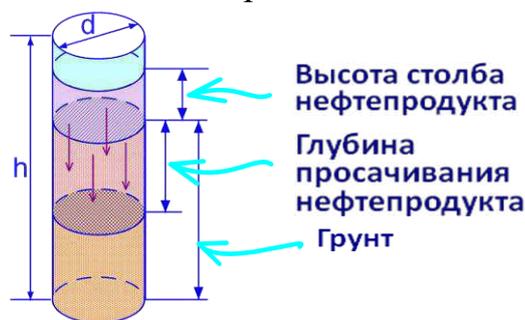
При разливе ННП на поверхности грунта (почвы) наблюдаются два нежелательных явления: растекание по поверхности грунта и просачивание внутрь грунта. Для борьбы с этими явлениями используются различные методы. Рассмотрим некоторые из них.

### Защита песчаных грунтов от просачивания ННП

В основе метода защиты песчаных грунтов от просачивания ННП лежит создание на поверхности грунта 1 см гидрофильного слоя высоковязкого водного раствора полиакрилата натрия (ПАН) [15]:



Для испытаний метода были выбраны грунты, структура которых предполагает различную степень проницаемости: гравий, грубый песок, мелкий песок, ил, а также разные типы ННП: нефть, керосин (ТС-1), дизельное топливо (зимнее) и бензин А-80. Испытания проводились в стеклянном цилиндре ( $h = 300$  мм,  $d = 40$  мм), показанном на рис. 15.



**Рис. 15.** Стеклянный цилиндр для проведения испытаний защитных свойств гидрофильного слоя.

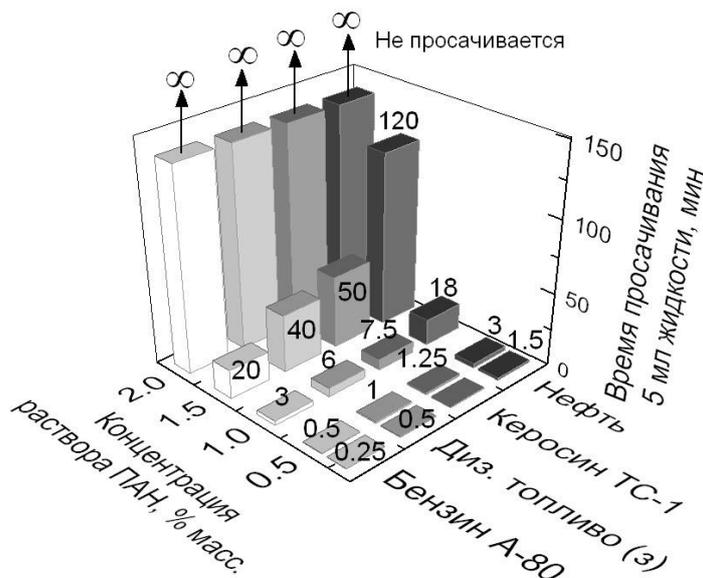
Поскольку углеводородам ННП свойственно растекание по поверхности почвы, в опытах ограничили высоту столба, равную 5 см, что во много раз превышает высоту слоя ННП в условиях реальных проливов.

Результаты испытаний представлены в табл. 3 и на рис. 16.

**Таблица 3.** Зависимость времени просачивания ННП через песчаный грунт, обработанный ПАН, от концентрации обрабатывающего раствора полимера

Концентрация раствора ПАН, % масс	Толщина защитного слоя, мм	Время просачивания 5 мл жидкости, мин			
		Бензин А-80	Дизельное топливо (зимн.)	Керосин ТС-1	Нефть
0.25	>30	0.25	0.5	0.62	1.5
0.50	>30	0.5	1.0	1.25	3.0
1.00	15	3,0	6.0	7.5	18
1.50	14	20	40	50	120
2.00	10	н/п	н/п	н/п	н/п

Примечание: н/п – не просачивается в течение опыта (5 сут.)



**Рис. 16.** Время просачивания ННП через песчаный грунт, обработанный водным раствором ПАН различной концентрации.

Представленные данные подтверждают факт наилучшей работоспособности 2%-ого раствора полимера, создающего непроницаемый защитный слой, не превышающий 10 мм по толщине, что обеспечивается расходом рабочего раствора в 5 л/м<sup>2</sup>. При концентрации 2,0% масс. расход действующего вещества составляет 0,1 л/м<sup>2</sup> ≈ 100 г/м<sup>2</sup>.

Из табл. 3 видно, что при концентрации раствора ПАН 2% масс, образующаяся гидрофильная пленка становится непроницаемой для нефти и всех нефтепродуктов. Другими словами, время просачивания сквозь такой грунт становится бесконечным. Представить эти данные на графике довольно затруднительно.

Чтобы сделать представление этих данных более наглядным, мы построили зависимости времени просачивания от вида ННП и концентрации ПАН в трехмерном графическом исполнении (рис. 16).

Зависимости времени просачивания от концентрации для всех ННП в диапазоне 0-1,5 % масс. носят приблизительно экспоненциальный характер. При экстраполяции такой зависимости, например, для нефти, до концентрации 2% масс, расчетное время просачивания равно около 900 мин (15 час).

Очевидно, что для нефтепродуктов расчетные времена принимают меньшие значения. Однако для всех ННП экспериментальное время составляет, по крайней мере, более 5 суток (7200 мин), а, судя по визуальным наблюдениям, равно бесконечности. Этот факт можно объяснить образованием в грунте непроницаемого для ННП слоя влажной или высохшей гелеобразной массы полиакрилата натрия.

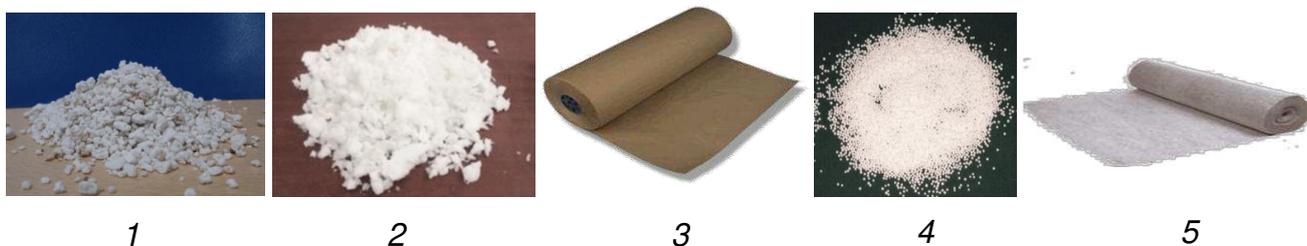
В условиях эксперимента для всех испытанных ННП (бензин, керосин, дизельное топливо, нефть), имеющих близкие значения плотности, механическая нагрузка столба углеводородов составила 18,76-21,60 г/мм<sup>2</sup>.

Для всех образцов в течение эксперимента (5 суток) не наблюдалось уменьшения уровня столба жидкости, что свидетельствует об удовлетворительной работоспособности защитного слоя.

### ***Сбор разливов ННП сорбентами***

Для очистки водной поверхности и грунтов от разливов нефти и нефтепродуктов в настоящее время используются сорбенты как природного, так и синтетического происхождения. Среди природных сорбентов можно упомянуть древесные опилки и щепу [16], торф и торфяные волокна [17], солому [18], пемзу [19, 20], мелко раздробленное стекло [21], вермикулит и перлит [16], кизельгур и диатомную землю [17]. В качестве синтетических сорбентов применяются трехмерные сшитые [22-24], пенные и волокнистые полимерные материалы: пенополиуретаны [25], в том числе модифицированные полистиролом [26], этилен-алкилакрилатные сополимеры [17], нетканые волокнистые материалы [27]. В последнее время все чаще используются комбинированные сорбирующие материалы, когда на неорганический, часто природный носитель с развитой поверхностью, обладающий гидрофильными свойствами, наносится гидрофобный органический модификатор [18, 28]. Целью такой модификации является желание снизить гидрофильность сорбирующего материала с тем, чтобы вода не заполняла центры адсорбции, снижая тем самым эффективную емкость материала по отношению к углеводородам.

Прежде, чем выбрать для исследований наиболее подходящий вид материала, нами были проведены предварительные испытания поглощающей способности некоторых природных и синтетических сорбентов. На рис. 17 показаны образцы таких сорбентов: вспученный перлитовый песок марки М-75, пенополиуретан крошка, пенополиуретан эластичная лента, пенополистирол крошка, иглопробивной нетканый материал (нитрон, сетрон).



**Рис. 17.** Образцы природных и синтетических сорбентов. 1 – вспученный перлитовый песок марки М-75, 2 – пенополиуретан крошка, 3 – пенополиуретан эластичная лента, 4 – пенополистирол крошка, 5 – нетканый материал (нитрон, сетрон).

Следует заметить, что большинство синтетических полимеров являются гидрофобными/олеофильными материалами и, с этой точки зрения, годятся для использования в качестве сорбентов углеводородов. Однако при обычных методиках синтеза их удельная поверхность и, как следствие, сорбционная емкость слишком мала. Одним из способов увеличения удельной поверхности материала является его вспенивание в ходе синтеза.

В табл. 4 приведены результаты предварительных испытаний поглощающей способности по бензину нескольких из перечисленных сорбентов, среди которых два синтетических вспененных материала.

**Таблица 4.** Сравнение поглощающей способности по бензину сорбентов

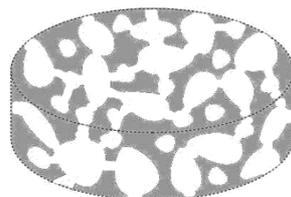
Материал	Внешний вид	Поглощающая способность по бензину, г/г	Степень очистки, %
Перлит	Песок, фракция 0,4-2,5 мм	6	47
Пенополиуретан	Лента, толщина 1 см, ширина 8 см	60	99
Пенополистирол	Сферические гранулы 2-8 мм	55	95

Из таблицы видно, что наибольшей поглощающей способностью и наилучшими результатами по степени очистки обладает эластичная лента пенистого полиуретана. Поэтому для исследования сорбционных свойств пенополимеров по отношению к нефтепродуктам мы выбрали открытоячеистые пенополиуретаны, которые, помимо всего прочего, являются наиболее доступными и дешевыми.

Их сорбционная емкость существенно зависит от степени открытости ячеек, которая определяет проницаемость материала. Сорбционная емкость зависит также от удельной поверхности материала. Указанные зависимости не всегда являются монотонными, и их характер требует отдельного изучения.

Для исследований нами были выбраны пенополиуретаны в форме листа толщиной 10 мм торговой марки POROLONTECHNO модификации HR («высокоэластичный»). Исследовались пенополиуретаны с плотностью в диапазоне 0,018-0,040 г/см<sup>3</sup>.

Из листов металлическим пробойником выбивались таблетки в форме цилиндра с диаметром  $d = 32$  мм и высотой  $h = 10$  мм (толщина листа) (рис. 18), причем из каждого листа соответствующей плотности выбивались три таблетки с целью дальнейшей проверки воспроизводимости полученных для них данных. Таблетки промывались толуолом и высушивались. Для каждого образца-таблетки определялась удельная поверхность с помощью прецизионного многофункционального анализатора Autosorb iQ.

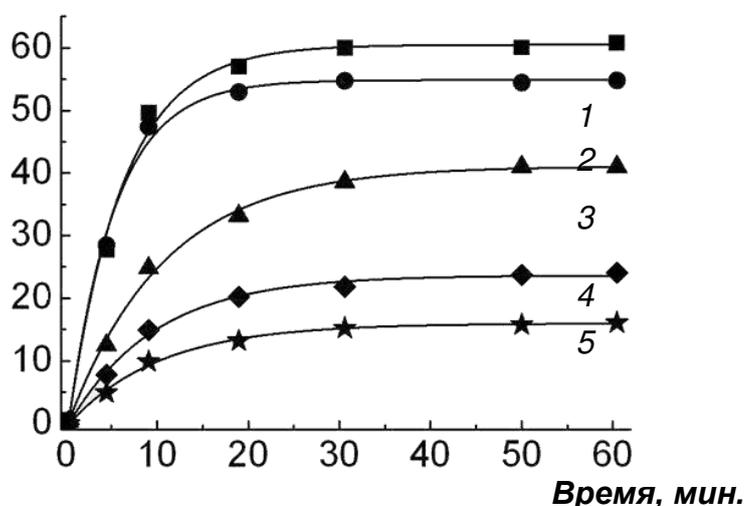


**Рис. 18.** Испытуемые таблетки пенополиуретана с высокой степенью открытости ячеек (высокой проницаемостью).

На рис. 19 показаны полученные в ходе испытаний зависимости поглощающей способности эластичного пенополиуретана от времени для бензина, дизельного топлива, нефти, индустриального масла, мазута.

Из рисунка видно, что легкие фракции нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо) насыщают сорбент на 100% за относительно малые времена (не более 30 мин), тогда как более тяжелые фракции и нефть обеспечивают насыщение на 100% за времена не менее 50 мин. Это обстоятельство учитывалось нами при проведении экспериментов по сорбции углеводородов пенополиуретанами различной плотности.

**Поглощающая способность  
пенополиуретана, г/г**

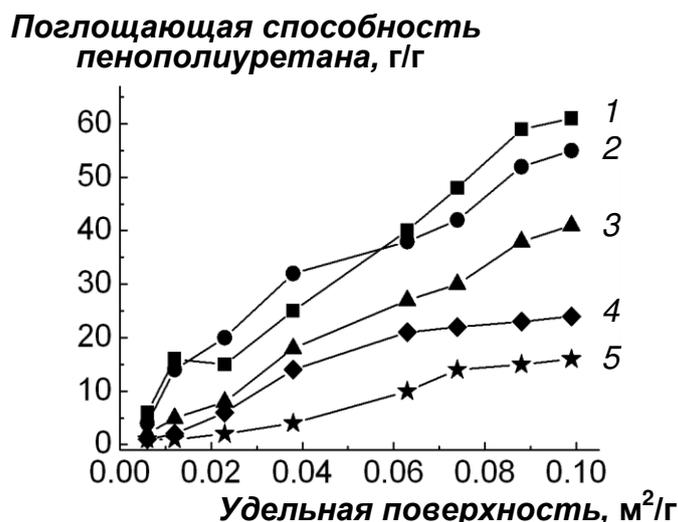


**Рис. 19.** Зависимости поглощающей способности эластичного пенополиуретана от времени. 1 – бензин, 2 – дизельное топливо, 3 – нефть, 4 – индустриальное масло, 5 – мазут.

Эксперименты по определению зависимости предельной по времени сорбционной емкости таблеток пенополиуретанов, усредненной по трем образцам, от их удельной поверхности проводились со всеми изученными углеводородами. Полученные данные приведены на рис. 20.

Из рисунка видно, что практически все зависимости описываются монотонно возрастающими кривыми, то есть в данном диапазоне плотностей образцов пенополиуретанов наибольшей сорбционной емкостью обладают образцы с наибольшей удельной поверхностью.

Разумеется, это не означает, что данное правило распространяется на весь диапазон плотностей или удельных поверхностей. Связано это, во-первых, с тем, что сорбционная емкость не обязательно возрастает с ростом удельной поверхности во всем интервале ее изменения. А во-вторых, между плотностью и удельной поверхностью пенополимеров в достаточно широком диапазоне их изменения не существует простых монотонных корреляций.



**Рис. 20.** Зависимости предельной по времени сорбционной емкости таблеток пенополиуретанов, усредненной по трем образцам, от их удельной поверхности. 1 – бензин, 2 – дизельное топливо, 3 – нефть, 4 – индустриальное масло, 5 – мазут.

### *Загущение ННП для облегчения их сбора*

Применяемые методы ликвидации разлива ННП в грубом приближении можно подразделить на две категории. К первой из них (диспергирование, очистка с помощью детергентов) относятся методы, в которых нефть и нефтепродукты максимально «рассеиваются» в окружающей среде с целью облегчить их последующее разложение с помощью биоремедиаторов. Ко второй категории относятся методы, которые, напротив, предназначены для «сбора» первоначально рассеянных углеводородов в более крупные образования и дальнейшего их удаления.

Выбираемые далее технологии зависят от условий и состояния среды, в которой произошел разлив.

Боновые ограждения предотвращают дальнейший разлив углеводородов по водной поверхности, деэмульгаторы способствуют сохранению углеводородной массы в воде в нераздробленном виде, а сорбенты позволяют адсорбировать их в своем объеме, после чего адсорбированные вещества вместе с сорбентом могут быть вывезены и утилизированы.

Основной целью применения отвердителей, как и сорбентов, является возможность перевести нефть и нефтепродукты из жидкого (текучего) в твердое состояние, что значительно облегчает процедуру их механического и/или ручного сбора.

В настоящее время в литературе упоминаются отвердители двух типов: низкомолекулярные сшивающие агенты и полимеры, содержащие сшивающие группировки. Как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные сшивающие агенты в результате химических реакций образуют химические или координационные связи с молекулами углеводородов. Реакции трехмерной сшивки, как правило, необратимы, в отличие от процесса сорбции, и в результате твердые продукты реакции не подлежат регенерации.

К сожалению, в научной литературе нами было обнаружено лишь несколько статей [30-33], посвященных технологии отверждения нефтяных углеводородов. При этом точные химические формулы сшивающих агентов, как правило, не называются, вероятно, ввиду того, что они составляют коммерческую тайну.

Однако наиболее перспективным направлением обработки разливов ННП с целью их сосредоточения на местности мы считаем гелеобразование.

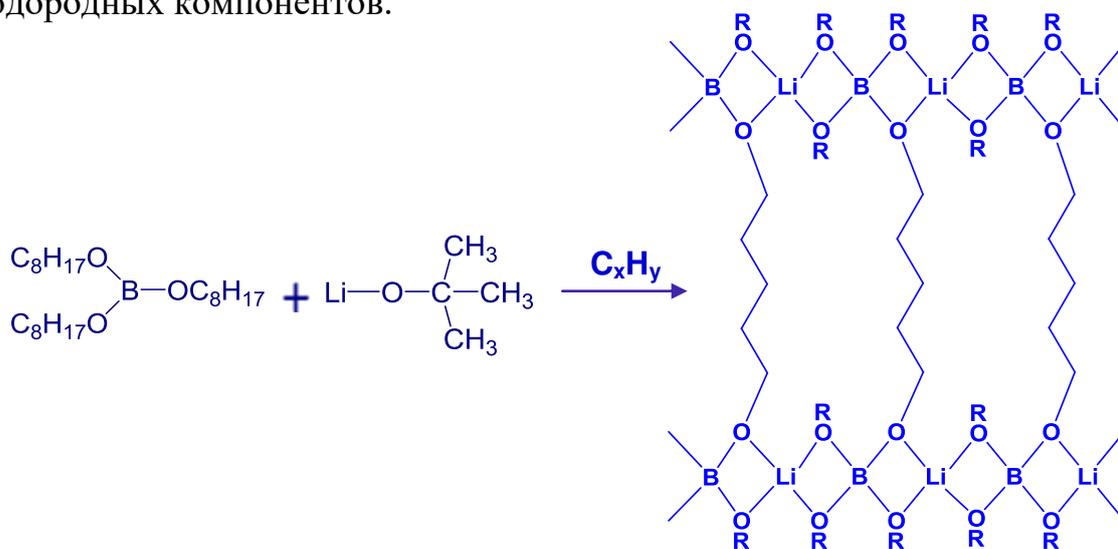
По своим конечным результатам образование углеводородных гелей близко к отверждению: и в том, и в другом случае значительно упрощается процесс механического или ручного сбора загрязняющих веществ, переведенных из жидкого в твердое или гелеобразное состояние. Однако в отличие от необратимого процесса отверждения (трехмерной сшивки), гелеобразование является процессом обратимым, гелеобразный продукт можно регенерировать и из него легко получить исходные углеводороды для использования по прямому назначению.

В настоящее время известно множество веществ и составов, образующих гели в углеводородах [34-41].

Основываясь на результатах экспериментальной проверки, в качестве гелеобразователя (ГО) мы выбрали композицию тетраалкоксибората лития, которая содержит эквимольные количества трет-бутилата лития  $\text{Li-O-C}(\text{CH}_3)_3$  и триалкоксибората  $\text{B}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$ , а также 0,1%-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте, являющийся индикатором процесса гелеобразования [42].

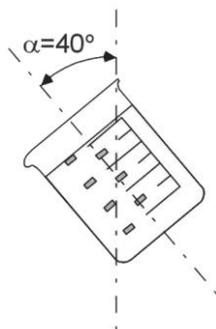
Исследования процессов комплексообразования в системах, содержащих алкоксиды бора и лития [43-46], дают возможность предположить, что структура углеводородных гелей образуется в соответствии с приведенной ниже схемой реакции (рис. 21).

На этой схеме условно показана структура комплексного соединения тетраалкоксибората лития с алифатическими углеводородами, показанными в виде зигзагообразных линий, хотя, конечно, гели в углеводородах нефти образуются в результате реакций комплексообразования со всеми типами углеводородных компонентов.



**Рис. 21.** Схема реакции гелеобразования в углеводородах  $\text{C}_x\text{H}_y$ .

Для исследования стабильности структурированных систем в зависимости от содержания ГО использовался метод наклона емкости с продуктом на угол  $40^\circ$  (см. рис. 22).



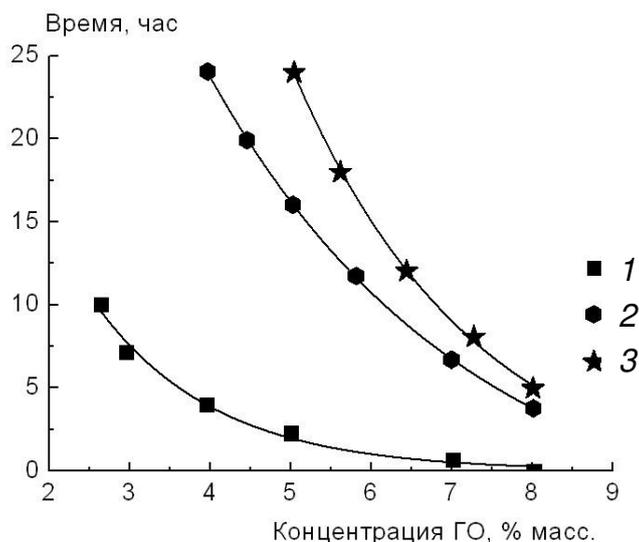
**Рис. 22.** Метод испытания стабильности геля.

Гель считается стабильным, если в указанном положении продукт остается неподвижным в течение 30 сек.

Нами испытывались нефтепродукты: бензин А-80, дизельное топливо летнее и зимнее, в которые добавлялись ГО с концентрациями 3, 4, 5, 8 % масс. Время наблюдения составляло 0,5, 1, 2, 6, 12 суток. Во всех опытах гелеобразные продукты хранились в герметичном состоянии без контакта с воздушной средой. Результаты испытаний представлены на рис. 23.

Из рисунка видно, что практически во всех опытах наблюдается образование стабильных гелей, причем их стабильность сохраняется в течение всего времени наблюдения (до 12 суток).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для получения стабильных гелей в течение 0,5 суток на основе бензина А-80, достаточно добавлять ГО с концентрацией 3% масс.



**Рис. 23.** Зависимость времени образования стабильного геля от концентрации ГО для различных нефтепродуктов. 1 – бензин А-80, 2 – дизельное топливо зимнее, 3 – дизельное топливо летнее.

В случае дизельного топлива зимнего образование стабильного геля наблюдается лишь спустя сутки при добавлении 4% ГО, а для дизельного топлива летнего при добавлении 4% ГО гель стабилизируется спустя 2 суток.

### **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ВОДООЧИСТКИ**

В последнее время возрос интерес к автоматизации технологических схем в установках для очистки промышленных сточных вод, сточных вод на станциях техобслуживания автомобилей, автомойках, автозаправках, с учетом современных требований к качеству воды, применяемой для повторного использования. Такие установки очищают оборотную воду моечных постов от взвешенных веществ, нефтепродуктов, моющих средств, а также обеззараживают очищенную воду. Аналогичные усовершенствованные установки могут применяться для очистки питьевой воды для индивидуальных и кооперативных пользователей.

Работа посвящена описанию системы автоматического оперативного управления процессом водоочистки, которая включает в себя непрерывный контроль содержания загрязняющих веществ в ключевых точках технологической схемы, соответствующих различным уровням очистки [47].

Проведенный детальный анализ последних достижений в области создания систем автоматического управления процессом очистки воды показывает, что разработка подобной системы, которая проводит непрерывный анализ качества очистки по содержанию вредных веществ в воде в узловых точках технологической схемы и автоматически перераспределяет движение водного потока внутри водоочистной установки в оптимальном направлении с целью повышения качества очистки и экономии ресурса работы очистных блоков, является весьма актуальной. Аналогов такой системы контроля качества воды в установках ее очистки нет ни в России, ни за рубежом.

Система автоматического управления технологическим процессом водоочистки с контролем ее качества была нами разработана и практически реализована в составе блочно-модульной установки по очистке и обезвреживанию сточных вод и источников водоснабжения от нефтепродуктов. Система была запатентована [48].

Макетный образец водоочистной установки, оборудованной данной системой, был сконструирован и изготовлен. На рис. 24 приведена фотография этой установки.

На рис. 25 показана схема установки с поясняющими изображениями (фотографиями) ее блоков и элементов, расположенных в макетном образце.

Методика очистки сточных вод от нефтепродуктов на данной установке заключается в следующем: вода с повышенным содержанием нефтепродуктов и взвешенных веществ из резервуара 1 погружным насосом 2 подается на установку в приемный отсек блока коагуляции 5. В него же системой дозирования 3, 4 автоматически в момент включения погружного насоса 2 подается коагулирующий раствор. В блоке коагуляции 5 происходит осветление воды (удаление твердых взвешенных загрязнителей) за счет процессов коагуляции и

седиментации, а также частичное удаление нерастворенных (суспензионных) нефтепродуктов.



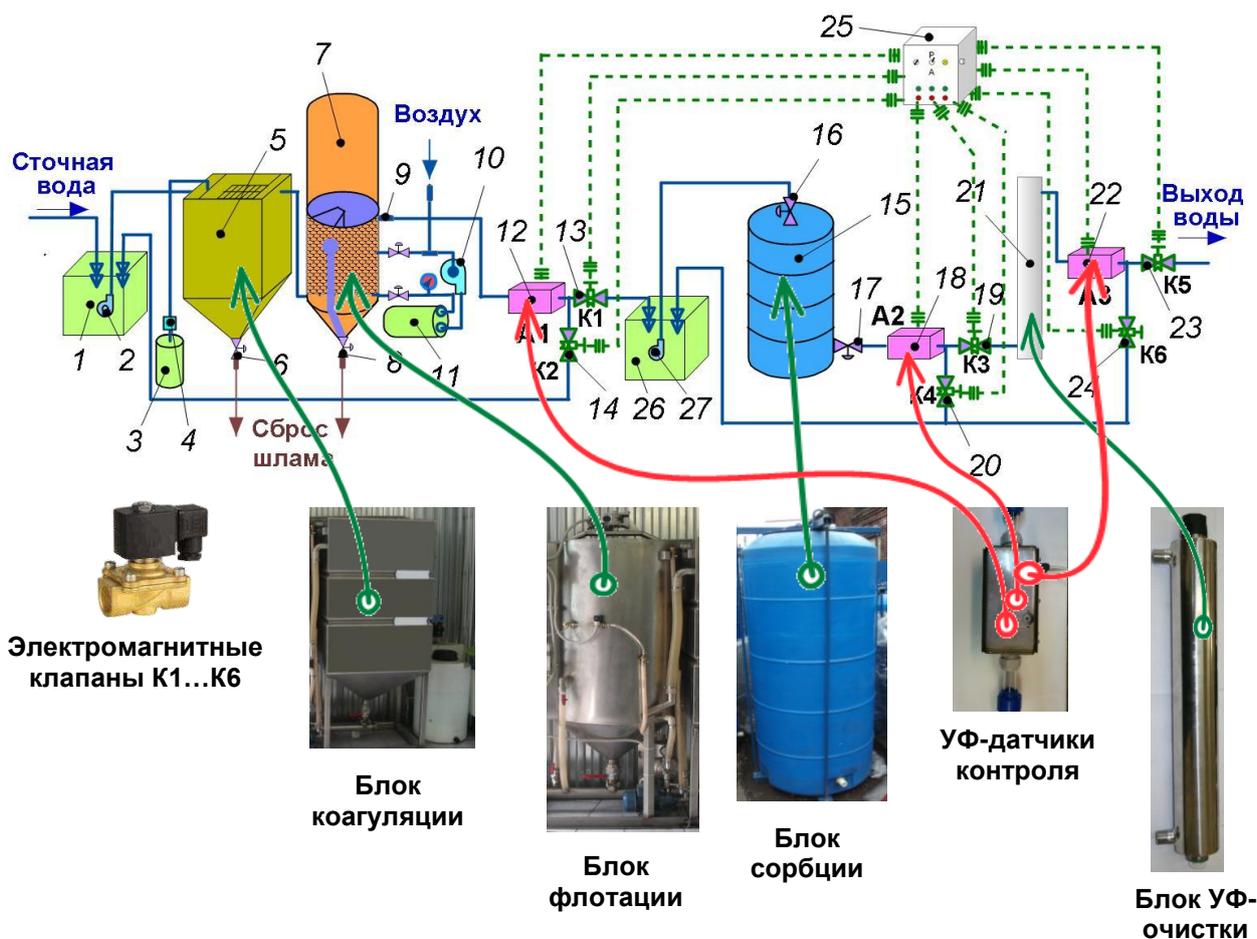
**Рис. 24.** Макетный образец блочно-модульной установки по очистке и обезвреживанию сточных вод и источников водоснабжения от нефтепродуктов, оборудованной системой автоматического управления технологическим процессом водоочистки с контролем ее качества.

Из блока коагуляции вода самотеком переливается в блок флотации 7. В блоке флотации из воды удаляется оставшаяся часть твердых взвешенных загрязнителей и нерастворенных (суспензионных) нефтепродуктов методом напорной флотации. Насыщение части поступающей в блок воды воздухом проходит в сатураторе 11 системы пенообразования под давлением от 2 до 4 атм. Образовавшаяся пена системой пеноудаления собирается в отсек пеносборника. Образовавшийся в процессе коагуляции, седиментации и флотации шлам через вентили шламосброса 6, 8 по специальным трубопроводам направляется в шламосборный колодец (или емкость).

Вода из блока флотации проходит через датчик качества А1 и нормально открытый электромагнитный клапан К1, после чего она направляется в накопительную емкость 26. Сигнал с датчика А1 подается на центральный блок управления (ЦБУ) 25, где уровень его сигнала сравнивается с эталонным сигналом. Если качество воды не удовлетворяет по концентрации взвешенных загрязнителей, то с ЦБУ 25 подается команда на исполнительные механизмы К1 и К2. При этом нормально открытый электромагнитный клапан К1 закрывается, а нормально закрытый клапан К2 открывается. Поток воды направляется обратно в резервуар 1 с исходной сточной водой, а из нее – на повторную обработку в установку. Когда качество воды будет соответствовать установленному, с ЦБУ 25 на клапаны К1 и К2 подача сигнала прекращается, и они возвращаются в исходное положение и поток воды направляется в накопительную емкость 26.

Из накопительной емкости 26 вода погружным насосом 27 подается в блок сорбции 15. В блоке сорбции происходит полная очистка от растворенных нефтепродуктов, других органических загрязнителей, в том числе аварийно опасных химических веществ. После прохождения блока сорбции вода проходит

через датчик качества воды А2 и клапан К3. Если качество воды не удовлетворяет по концентрации органических загрязнителей, то с ЦБУ 25 подается команда на исполнительные механизмы К3 и К4. При этом нормально открытый электромагнитный клапан К3 закрывается, а нормально закрытый клапан К4 открывается. Поток воды направляется обратно в накопительную емкость 26, а из нее – на повторную обработку в блок сорбции 15. Когда качество воды будет соответствовать установленному, с ЦБУ 25 на клапаны К3 и К4 подача сигнала прекращается, и они возвращаются в исходное положение, а поток воды направляется в блок УФ-облучения 21.



**Рис. 25.** Схема блочно-модульной установки для очистки и обезвреживания сточных вод и источников водоснабжения от нефтепродуктов, содержащей систему автоматического оперативного контроля качества воды по заданным параметрам в различных точках технологического процесса водоочистки. 1, 26 – накопительные емкости; 2, 27 – погружные насосы; 3 – бак системы дозирования; 4 – дозирующий насос; 5 – блок коагуляции; 6 – кран слива шлама; 7 – блок флотации; 8 – кран слива шлама; 9 – выходной штуцер блока флотации; 10 – циркуляционный насос; 11 – сатуратор; 12(A1), 18(A2), 22(A3) – датчики непрерывного контроля качества воды в потоке; 13(K1), 14(K2), 19(K3), 20(K4), 23(K5), 24(K6) – электромагнитные клапаны; 15 – блок сорбции; 16 – входной вентиль блока сорбции; 17 – выходной вентиль блока сорбции; 21 – блок финальной УФ-очистки; 25 – центральный блок управления

В блоке УФ-облучения 21 проводится финишная очистка воды, после которой она соответствует воде питьевого качества. В данном блоке происходит обеззараживание воды от бактерий, появление которых возможно в сорбционной загрузке, если процесс очистки носит циклический характер. Рост бактерий начинается при продолжительных перерывах в подаче воды на блок сорбции 15. После прохождения блока УФ-облучения 21 вода проходит через датчик качества воды А3 и клапан К5. Если качество воды не удовлетворяет по концентрациям органических веществ (в основном продукты разложения трупов бактерий), то с ЦБУ 25 подается команда на исполнительные механизмы К5 и К6. При этом нормально открытый электромагнитный клапан К5 закрывается, а нормально закрытый клапан К6 открывается. Поток воды направляется обратно в накопительную емкость 26, а из нее – на повторную обработку в блок сорбции 15. Когда качество воды будет соответствовать установленному, с ЦБУ 25 на клапаны К5 и К6 подача сигнала прекращается, и они возвращаются в исходное положение и поток очищенной воды направляется на выход из блочно-модульной установки.

Алгоритм работы автоматической системы оперативного контроля качества воды в различных точках технологического процесса очистки, из которого видна логика работы системы по автоматическому изменению направления потоков воды, показан на рис. 26

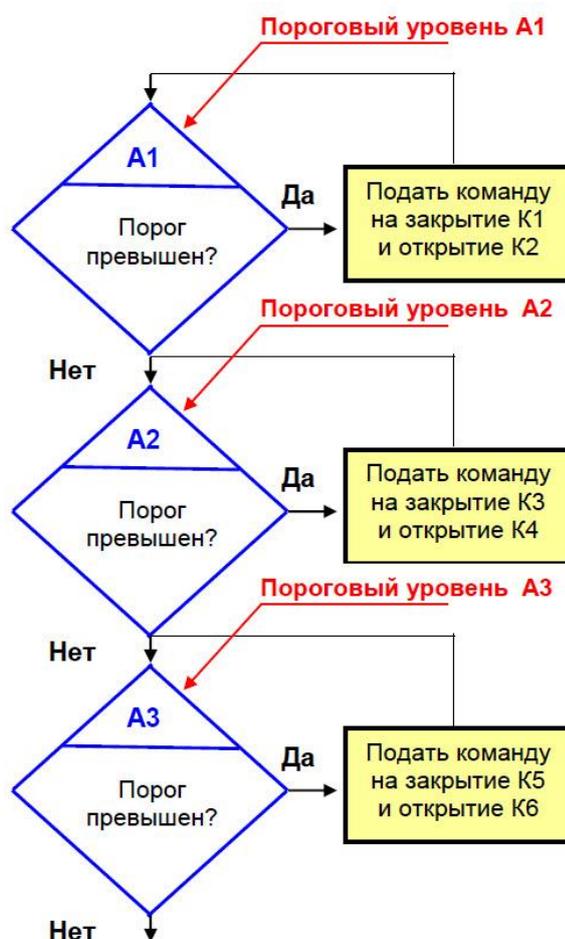


Рис. 26. Алгоритм работы автоматической системы оперативного контроля качества воды в различных точках технологического процесса очистки.

В алгоритм заложены следующие условия:

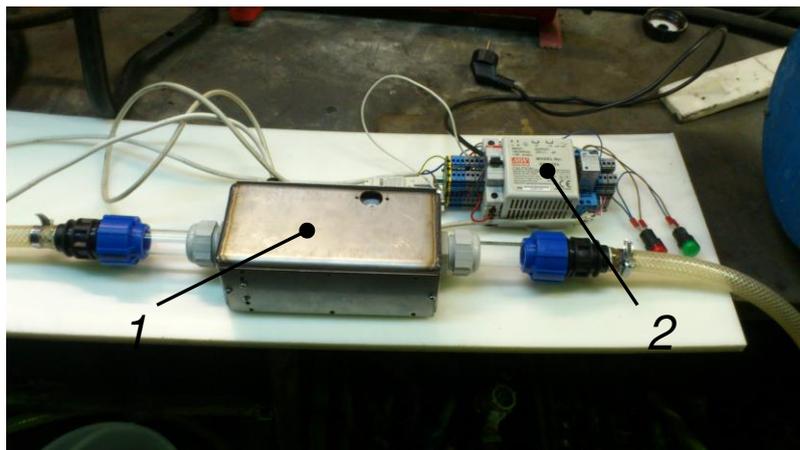
- чувствительность датчиков А1, А2, А3 соответствует необходимому качеству воды после первой, второй и третьей ступени очистки соответственно;
- пороговый уровень сигналов для датчиков задается извне ЦБУ;
- после каждой ступени очистки имеется такое количество подмодулей (датчиков качества воды и электромагнитных клапанов), которое гарантированно обеспечивает анализ качества воды, прошедшей через данную ступень очистки, и выбор направления потока;
- максимальные технические характеристики любого блока очистки заведомо превышают максимальное ожидаемое загрязнение исходной воды (в противном случае алгоритм не может быть замкнут).

В логике работы алгоритма конфигурация водоочистной схемы остается неизменной при установлении датчиками требуемого качества очищаемой воды. Для того чтобы алгоритм имел «обратный ход», и система имела возможность автоматически изменять направление движения потока очищаемой воды (и временно отключать ставшие излишними при соответствии требованиям качества очищаемой воды компоненты из схемы водоочистки), имеются следующие возможности:

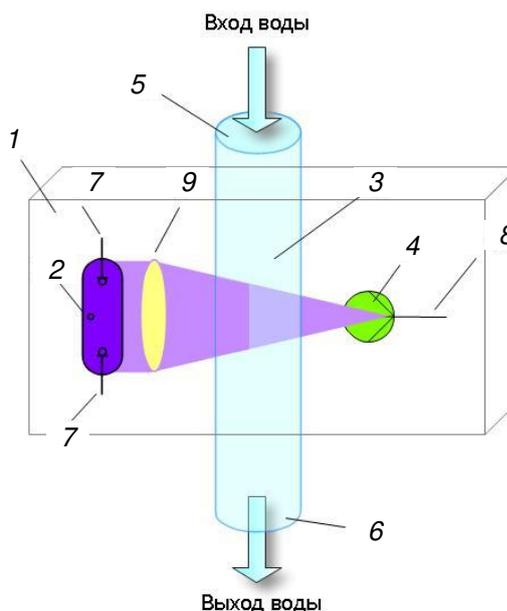
- Периодически, по сигналам от ЦБУ, электромагнитные клапаны коммутируются таким образом, чтобы обеспечить подвод воды после блоков флотации 7, сорбции 15 и УФ-облучения 21 непосредственно к датчикам А1, А2 и А3, и дальнейшее подключение водоочистных блоков производится по уже описанному алгоритму.
- В случае снижения сигналов с датчиков А1, А2 и А3, на которые непрерывно подается очищаемая вода после блоков 7, 15, 21, ниже установленных порогов, подача сигналов на электромагнитные клапаны отключается, и система очистки возвращается в рабочее состояние, обеспечивающее прохождение сточной воды через установку в штатном режиме.

Центральными элементами системы автоматического управления технологическим процессом водоочистки с контролем ее качества являются датчики непрерывного контроля качества воды в потоке. Макетные образцы этих датчиков были нами сконструированы и изготовлены. На рис. 27 показана фотография макетного образца УФ-датчика, подключенного к центральному блоку управления в процессе их настройки.

В основе конструкции датчика лежит принцип измерения спектров (УФ-поглощения и/или флуоресценции) воды в потоке, предложенный в патентах [49, 50]. Принципиальная схема такого датчика представлена на рис. 28. Он включает в себя: источник УФ-излучения 2, кювету 3, по которой протекает анализируемая вода, и приемник УФ-излучения 4, прошедшего через слой очищаемой воды.



**Рис. 27.** Макетные образцы УФ-датчика непрерывного контроля качества воды в потоке и центрального блока управления. 1 – УФ-датчик, 2 – центральный блок управления.

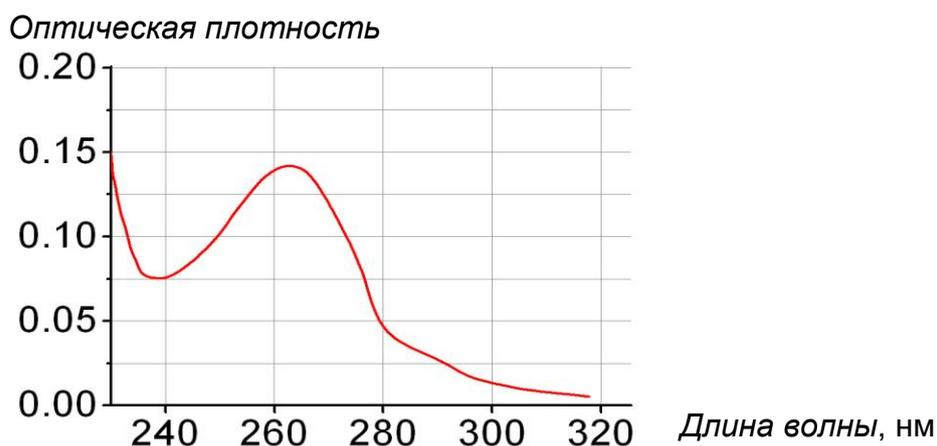


**Рис. 28.** Принципиальная схема датчика контроля качества воды в потоке. 1 – корпус; 2 – источник УФ-излучения; 3 – кювета; 4 – приемник УФ-излучения; 5 – входной патрубок; 6 – выходной патрубок; 7 – провод к источнику питания; 8 – провод на ЦБУ; 9 – линза.

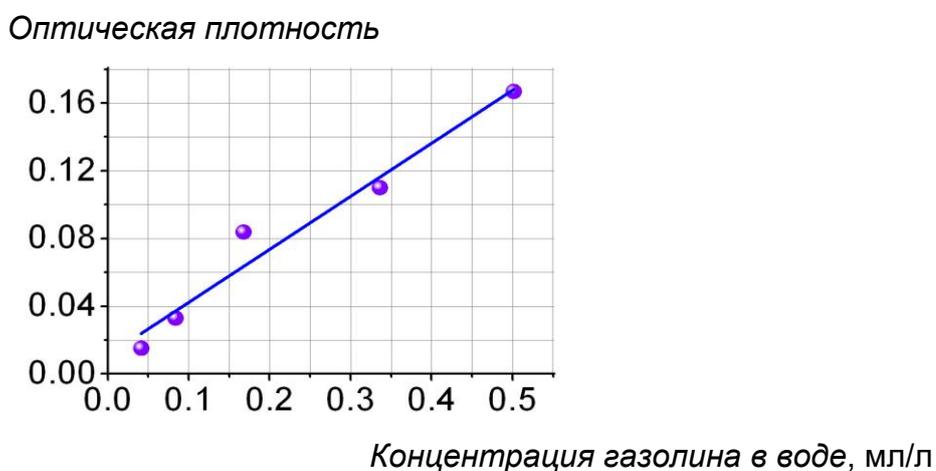
Кювета цилиндрической формы, изготовленная из кварцевого стекла, пропускает ультрафиолетовое излучение, которое, проходя через слой воды, частично поглощается растворенными ОХВ, и оставшаяся его часть фиксируется приемником (фотодиодом, фоторезистором или другим сенсорным устройством). Величина сигнала приемника симбатно зависит от концентрации загрязнений в воде.

В случае, когда основными загрязняющими ОХВ являются нефть или нефтепродукты, ответственной за УФ-поглощение является фракция ароматических углеводородов, присутствующих в нефти. Обычно суммарная концентрация углеводородов в нефти колеблется от 5% вес. до 25% вес. Максимум УФ-поглощения ароматических углеводородов находится вблизи 260 нм, и его положение практически не зависит от вида углеводородов. Поскольку суммарные концентрации ароматических углеводородов в различных сортах нефти и нефтепродуктов различны, применение метода оценки их содержания в воде, основанного на измерении УФ-поглощения ароматической фракции, требует предварительной калибровки, основанной на построении концентрационных зависимостей оптической плотности полосы 260 нм с использованием растворов ароматических веществ с известными концентрациями.

На рис. 29 представлен УФ-спектр раствора газolina в воде при концентрации 0,41 мл/л в диапазоне 230-320 нм. На рис. 30 приведена экспериментальная зависимость оптической плотности  $D$  максимума полосы 260 нм от концентрации газolina в воде.



**Рис. 29.** УФ-спектр раствора газolina в воде (концентрация 0,41 мл/л).



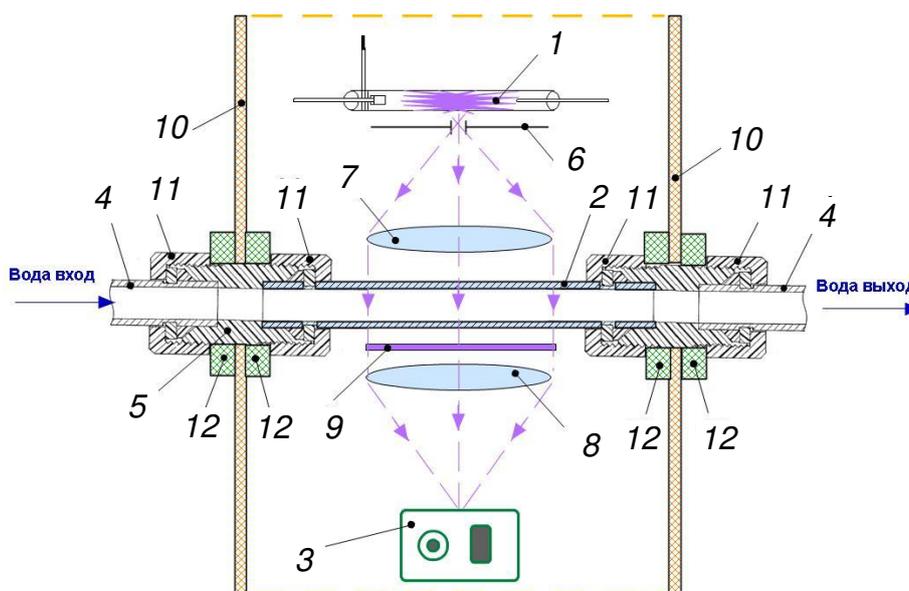
**Рис. 30.** Зависимость оптической плотности полосы 260 нм от концентрации газolina в воде.

Оптическая плотность  $D$  рассчитывается по формуле  $D = \lg(I_0/I)$ , где  $I_0$  – интенсивность света, прошедшего через кювету, заполненную водой с нулевой концентрацией загрязняющего вещества (дистиллированная вода),  $I$  – интенсивность света, прошедшего через кювету, вода в которой содержит загрязняющее вещество.

График, приведенный на рис. 30, можно использовать в качестве калибровки при определении концентрации нефти и нефтепродуктов в воде с помощью описываемого датчика.

Принципиально важным при разработке датчика непрерывного контроля концентрации ОХВ в водном потоке является использование в качестве измерительной кюветы трубки, изготовленной из кварцевого стекла, прозрачного в УФ-области света. При конструировании датчика возникает проблема герметичного соединения кварцевой трубки с трубками из металла, например, из нержавеющей стали, являющимися коммуникационными трубопроводными элементами водоочистных установок. Такое соединение было нами разработано.

На рис. 31 представлен в укрупненном масштабе эскиз разработанного в НИР датчика непрерывного контроля качества воды в потоке. На рис. 32 показано размещение составных элементов этого датчика внутри корпуса.

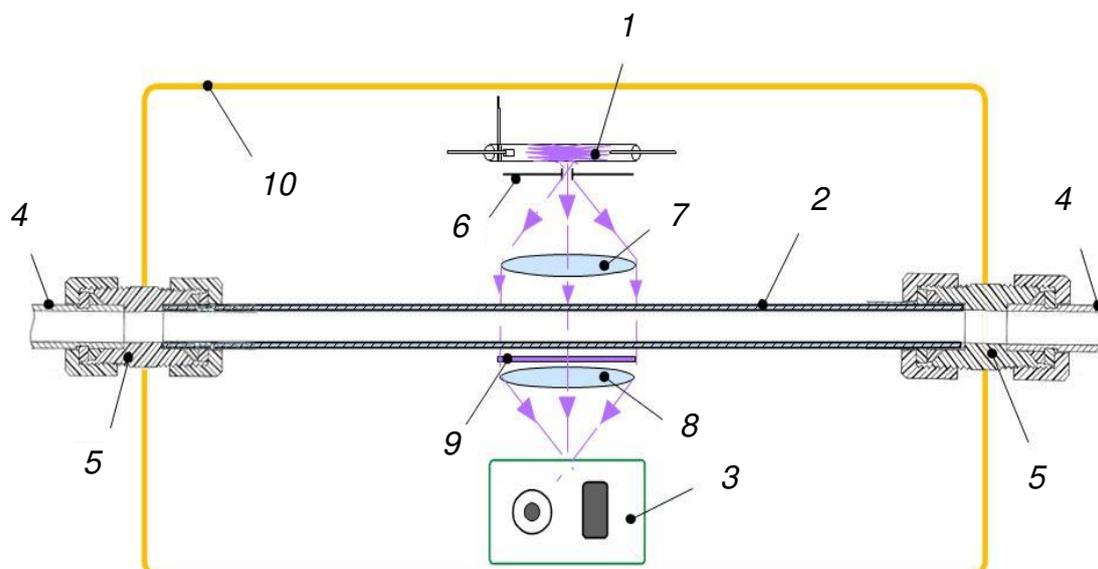


**Рис. 31.** Эскиз датчика непрерывного контроля качества воды в потоке в укрупненном масштабе (обозначения в тексте).

В состав датчика входят следующие основные элементы:

- источник УФ-излучения 1;
- измерительная кварцевая кювета 2;
- приемник излучения 3.

Кварцевая кювета 2 соединена с металлическими трубопроводами 4 водоочистной установки с помощью переходных элементов 5. УФ-излучение от источника 1 проходит через отверстие диафрагмы 6, находящееся в фокусе линзы 7, в результате чего пучок УФ-лучей становится параллельным.



**Рис. 32.** Размещение элементов датчика внутри корпуса (обозначения в тексте).

Далее УФ-излучение проходит через кварцевую кювету, заполненную движущимся водяным потоком, где частично поглощается, взаимодействуя с молекулами ароматических компонентов нефти и нефтепродуктов. После этого параллельный пучок УФ-излучения фокусируется с помощью линзы 8 на чувствительном элементе приемника излучения 3 (фоторезистора или фотодиода), который, в свою очередь, выдает электрический сигнал, зависящий от интенсивности света, падающего на фотодиод. В случае необходимости выделения составляющей излучения в узком диапазоне длин волн между кюветой 2 и линзой 8 ставится светофильтр 9.

Конструкция описанного датчика непрерывного контроля качества воды в потоке помещается в корпусе 10, во входном и выходном отверстиях которого она фиксируется с помощью гаек 11 и шайб 12.

Датчики непрерывного контроля качества воды в потоке размещаются в блочно-модульной водоочистной установке в ключевых точках технологической схемы, в которых предполагается осуществлять такой контроль (поз. 12, 18, 22 на рис. 25).

Проведены испытания установки. Некоторые характеристики установки, полученные в ходе испытаний, даны в таблице 5.

Испытания макетного образца блочно-модульной установки показали существенное улучшение качества водоочистки от ННП при увеличении ее производительности, упрощении обслуживания и экономии расходуемых материалов.

**Таблица 5.** Характеристики макетного образца водоочистой блочно-модульной установки

Наименование параметров	Количественные показатели установки
Производительность по очищенной воде, м <sup>3</sup> /ч	1,0
Установленная мощность, кВт (включая электронагреватели воды)	2,7
Концентрация загрязнений в сточной воде, поступающей в установку, мг/л, не более:	
- по взвешенным веществам	2000
- по нефтепродуктам	50
Концентрация загрязнений в очищенной воде, мг/л, не более:	
- по взвешенным веществам	3
- по нефтепродуктам	0,05
Габаритные размеры, мм:	
- установка	3860 × 820 × 2065 (высота)
- система дозирования реагента	Ø466 × 1087 (высота)
Масса без воды, кг:	
- установка	785
- система дозирования реагента	12
Объем, м <sup>3</sup> :	
- воды в установке,	2,36
- раствора в системе дозирования коагулянта	0.1
Обслуживающий персонал, чел	1 (периодически)

### ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ РЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ РТУТЬЮ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯМИ

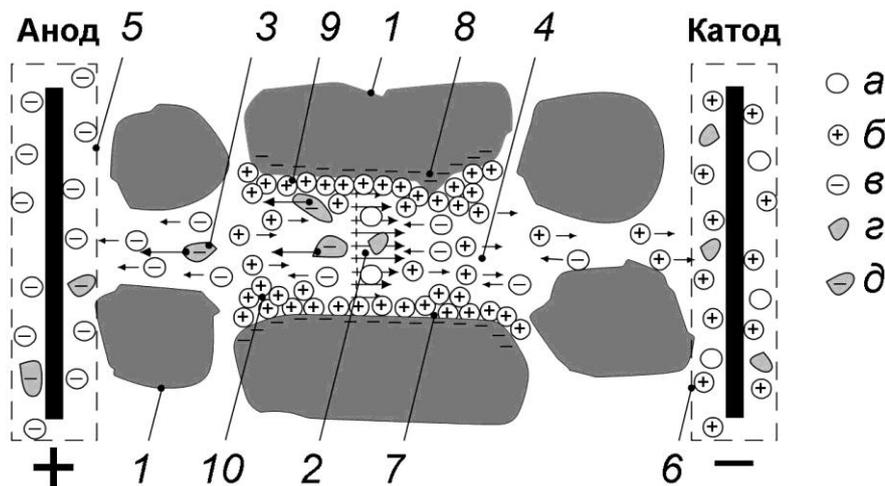
Электрокинетическая ремедиация является быстро развивающейся эколого-восстановительной технологией, предназначенной для извлечения тяжелых металлов, радионуклидов, органических соединений и прочих загрязнителей из водонасыщенных и ненасыщенных грунтов и почв, ила, отложений и грунтовых вод. В последние годы возрос интерес к использованию электрокинетических методов для очистки слабопроницаемых загрязненных грунтов и почв. Потребность в разработке малозатратных *in situ* технологий в области защиты и восстановления литосферы дает импульс к использованию проводящих свойств грунтов и почв для удаления из них химических веществ [51].

Электрокинетическая ремедиация основана на эффекте перемещения находящихся в грунтах загрязняющих веществ (ЗВ) под действием приложенного электрического поля. Известно несколько механизмов направленного движения заряженных и нейтральных частиц в грунтах и почвах: электроосмос [52-53], электромиграция [51, 54], электрофорез [55] и диффузия [56]. Процесс перемещения ЗВ, вне зависимости от его механизма, возникает в результате приложения электрического потенциала между парами электродов, имплантированных в грунт по обеим сторонам загрязненного участка. Процесс может быть интенсифицирован посредством удаления ЗВ, накапливающихся в

ходе их дрейфа вблизи электродов, с помощью электролитического осаждения, гидродинамической откачки или сифонирования электролита, содержащего ЗВ, скапливающегося вблизи электродов, адсорбции, комплексообразования с ионообменными смолами, введения в электродные отсеки нетоксичных «очищающих» растворов с химическими реагентами, нейтрализующими ЗВ и др.

Упомянутые выше механизмы электрокинетической ремедиации могут сосуществовать в рамках единого процесса транспорта частиц в пористой среде. На рис. 33 схематично показаны характерные особенности этих механизмов в выделенном участке почвы.

На поверхности раздела макрочастиц влажной гранулированной почвы и электролита, содержащего в себе, наряду со свойственными рассматриваемому типу почв компонентами, молекулы и ионы ЗВ, возникает двойной электрический слой (7). Как правило, диэлектрическая проницаемость электролита больше таковой для макрочастиц грунта, вследствие чего потенциалопределяющие ионы (8) поверхностного слоя имеют отрицательный заряд.



**Рис. 33.** Схема участка почвы в процессе электрокинетической ремедиации. 1 – макрочастицы почвы, 2 – электроосмотический водный поток (стрелками отмечен профиль скоростей потока), 3 – дрейф отрицательно заряженных микрочастиц почвы, 4 – электромиграционный поток ионов (катионов к катоду, анионов к аноду), 5 – анодный отсек, 6 – катодный отсек, 7 – двойной электрический слой, 8 – потенциалопределяющие ионы, 9 – противоионы, 10 – диффузионный слой; а – нейтральные молекулы, б – катионы, в – анионы, г – нейтральные микрочастицы почвы, д – отрицательно заряженные микрочастицы почвы.

В результате электростатического притяжения катионы, находящиеся в электролите, устремляются к отрицательно заряженной поверхности макрочастицы, образуя поверхностный слой противоионов (9), который может расширяться, образуя положительно заряженный диффузионный слой (10).

После приложения постоянного напряжения к участку водонасыщенного гранулированного грунта, находящиеся в нем ионы (б, в) и отрицательно заряженные взвешенные микрочастицы почвы (д), перемещаются в направлениях,

соответствующих расположению и знаку заряда электродов и частиц. Кроме того, катионы диффузионного слоя, притягиваясь к катоду, образуют массовый поток положительно заряженных частиц с большой локальной концентрацией, увлекающий за собой воду. Возникший водный поток (2), называемый электроосмотическим, захватывая присутствующие в нем электронейтральные микрочастицы ( $z$ ) и молекулы ( $a$ ), движется в сторону катода.

Такое движение заряженных и нейтральных частиц и воды во влажной почве в электрическом поле является предметом рассмотрения электрокинетики. При этом наряду с градиентом электрического потенциала в общем случае следует учитывать также градиенты гидравлического и химического потенциалов.

В настоящее время общепринято считать, что наиболее вероятными механизмами электрокинетического удаления ЗВ из почвы и грунтов являются упомянутые выше электроосмос, электромиграция, электрофорез и диффузия. Электроосмос характеризуется перемещением от анода к катоду ЗВ, находящихся в водном потоке, формируемом в структуре двойного электрического слоя. Электромиграция представляет собой транспорт ионов и ионных комплексов к электродам противоположного заряда в неподвижной водной среде. К электрофорезу относится дрейф заряженных частиц или коллоидов под действием электрического поля, причем ЗВ, примыкающие к этим частицам, захватываются ими и таким образом также транспортируются. Диффузия, как молекулярная, так и конвективная, вносит существенный вклад в процесс переноса молекул и ионов при наличии больших градиентов их концентраций в рассматриваемой среде.

### *Электрокинетическая ремедиация почвы, загрязненной соединениями ртути (II)*

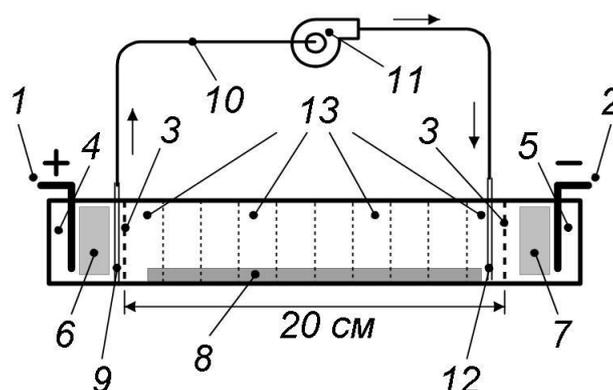
В одной из наших предыдущих работ [57] были детально описаны результаты исследования электрокинетической ремедиации почвы, загрязненной соединениями ртути. Исследования проводились на специально разработанной и изготовленной опытной электрокинетической дренажной установке для демеркуризации почвы. В ходе экспериментов на установке измерялась усредненная концентрация ртути в почве на всем межэлектродном пространстве. Для этого средняя степень очистки почвы определялась по трем пробам почвенной воды, отобраным:

- в начале зоны (после анолитовой перегородки);
- в середине рабочей зоны;
- в конце зоны (перед католитовой перегородкой).

С целью проведения описанных исследований эта установка была модифицирована для того, чтобы с ее помощью можно было отбирать пробы водных растворов в 10 равномерно распределенных в межэлектродном пространстве точках для последующего анализа содержания в них ртути. Схема модифицированной установки показана на рис. 34.

Установка представляет собой короб прямоугольной формы (длина 30 см), с обеих сторон которого размещаются электроды: анод (1), катод (2). Приэлектродные пространства отделены от рабочей зоны полупроницаемыми

инертными перегородками (3), которые ограничивают анолитовую (4) и католитовую (5) камеры. В камерах, кроме электродов, помещаются сменные картриджи с ионитами, селективными к находящимся в приэлектродном пространстве ионам, при этом картридж (6) в анолитовой камере заполняется сорбентом для анионных форм ртути, например, анионитом АВ-17 или АНКС, а картридж (7) в католитовой камере – сорбентом для катионных форм ртути, например, катионитом КУ-2. По мере заполнения сорбентов соединениями ртути картриджи заменяются, а сорбенты направляются на регенерацию.



**Рис. 34.** Схема электрокинетической установки для изучения демеркуризации почвы. 1 – анод, 2 – катод, 3 – полупроницаемые перегородки, 4 – анолитовая камера, 5 – католитовая камера, 6, 7 – картриджи с анионитом, катионитом, 8 – накладка, 9 – трубка откачки дренажного раствора, 10 – байпасная линия, 11 – насос, 12 – трубка закачки дренажного раствора, 13 – рабочая зона, заполненная почвой, с секциями для отбора проб.

Установка позволяет работать с полностью увлажненными грунтами, причем уровень воды поддерживается на постоянной высоте, покрывая внутреннюю накладку (8). Длина центральной рабочей зоны для очищаемого грунта 20 см, толщина слоя грунта – 6 см.

Предполагается следующий режим работы установки. Короб установки заполняется 1%-ным дренажным раствором бромида натрия. Напряжение 40 В, плотность тока  $0,5 \text{ А/м}^2$ . Установка работает непрерывно – 24 ч/сут. На дне короба помещается накладка (8), вне габаритов которой имеется два углубления для сбора и закачки дренажных вод. В анолитовую камеру вводится трубка откачки (9), достающая до дна камеры, через трубку отбирается очищенный дренажный раствор, который далее подается малопроизводительным насосом ( $\approx 1 - 2 \text{ мл/мин}$ ), либо на сброс (при очистке до ПДК<sub>сброса</sub>), либо для использования в рецикле для промывки загрязненной зоны.

С помощью трубки (9) подкисленный (до  $\text{pH} \approx 2-3$ ) дренажный раствор откачивается из анолитовой камеры (4) и посредством байпасной линии (10) подается насосом (11) через трубку (12) на вход перед католитовой камерой (5). Эта схема предотвращает образование плохорастворимых гидроксикомплексов ртути в большой зоне дренажной установки вблизи католитовой камеры, характеризующейся защелачиванием среды ( $\text{pH} \approx 10.5 - 11.5$ ). Подача в эту зону

(слева от перегородки катодитовой камеры) кислых растворов из анолитовой камеры предотвращает осаждение гидроксидных комплексов и обеспечивает эффективное извлечение ртути и ее активный транспорт в виде анионных комплексов к аноду. Этот способ препятствует размыванию и заглублению пятна ртутного загрязнения.

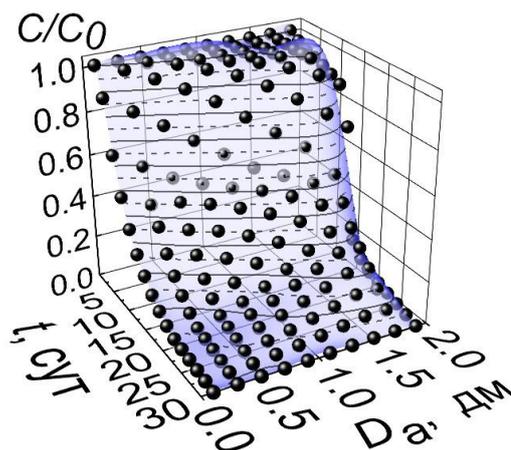
Метод может быть использован в случае применения дорогих или токсичных добавок в дренажный раствор, как это имеет место для йод-йодидной системы, а также для промывки грунта морской или минерализованной водой, содержащей хлор- и бром-ионы.

Механизмы процессов, протекающих в рабочей зоне, формы образующихся соединений ртути, схемы равновесия, кинетика сорбции анионных и катионных форм ртути ионитами, фотометрический метод определения ртути и другие детали были нами детально описаны ранее [57].

В этой статье представлены результаты измерения и дальнейшей математической обработки методом полиномиальной аппроксимации ПВПК ртути в почве в точках секций (13) рабочей зоны установки в процессе ремедиации. Исходный образец почвы (ее характеристики даны в [57]) был загрязнен хлоридом ртути (II) до уровня 300 мг ртути на 1 кг почвы (300 мг/кг).

Измерения концентраций  $C$  ртути проводилось в 10 точках рабочей зоны в средней части секций (13) в пространственном интервале  $0 \div 20$  см с шагом 2 см и во временном интервале  $0 \div 30$  сут каждые двое суток. С целью снижения погрешности измерения в каждой из секций проводились трижды, после чего рассчитывались средние значения.

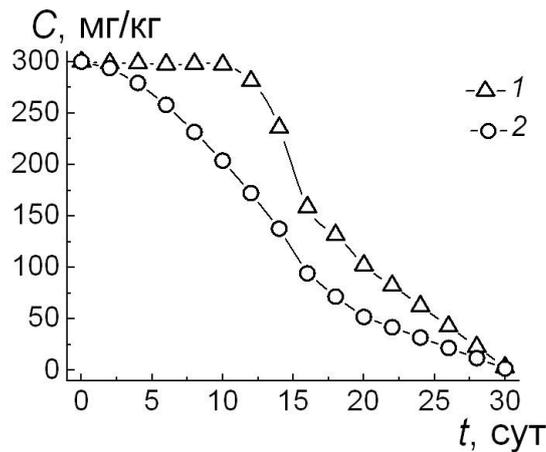
На рис. 35 показаны экспериментальные зависимости от расстояния точки измерения концентрации  $C$  до анода  $D_a$  и времени  $t$  значений отношения концентраций  $C/C_0$ , где  $C_0$  – исходная концентрация ртути в рабочей зоне, равная 300 мг/кг.



**Рис. 35.** Зависимости отношения концентраций ртути  $C/C_0$ , измеренных в секциях рабочей зоны, от расстояния секции до анода  $D_a$  и времени измерения  $t$ .

Для оценки эффективности удаления ртути из почвы рассмотрим кинетику ее ремедиации. На рис. 36 приведены зависимости концентрации ртути  $C$  от

времени, как в точках рабочей зоны, где она максимальная, так и усредненной по всей зоне.



**Рис. 36.** Зависимости концентраций ртути в почве  $C$  от времени ремедиации  $t$ . Категория концентрации в рабочей зоне: 1 – максимальная, 2 – усредненная.

Из рисунка видно, что максимальная концентрация ртути, равная исходной (300 мг/кг), сохраняется в рабочей зоне в течение первых 10 суток, хотя усредненная концентрация за это время быстро падает (см. рис. 35). Объясняется это одновременным сохранением исходной концентрации на участках зоны, примыкающих к катоду (не ближе 2 см), и быстрым падением концентрации на участках, примыкающих к аноду. По мере дальнейшего протекания процесса ремедиации разница между максимальной и усредненной концентрациями уменьшается. На 30-й день ремедиации максимальная концентрация равна 3,07 мг/кг, а усредненная концентрация – 1,55 мг/кг. Отметим, что согласно ГН 2.1.7.2041-06, ПДК ртути в почве составляет 2,1 мг/кг, то есть усредненная концентрация на 30-й день становится меньше ПДК.

### СУХАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ОТ $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$

Дезактивация поверхностей объектов, подвергшихся радиоактивному загрязнению, является одной из первостепенных задач, связанных с развитием ядерной энергетики, особенно в условиях возможных аварийных ситуаций.

К настоящему времени разработано множество технологий дезактивации поверхностей, которые различаются в зависимости от вида загрязненных объектов, морфологии и рельефа поверхности, уровня загрязнения, природы загрязнителей, условий проведения дезактивации и пр. Общий обзор технологий дезактивации содержится в монографии [58].

Способы дезактивации подразделяются на жидкостные и сухие. К первым из них относятся дезактивация струей воды [59, 60] дезактивирующими растворами [61, 62], электрокинетическим методом [63], с помощью пен и гелей [64], выщелачиванием с использованием ионообменных смол [65], ультразвуком [66]. Ко вторым принадлежат способы дезактивации отслаиванием с помощью микроволнового нагрева [67], термосорбционной деконтаминацией [68], струями сверхкритических жидкостей или сжатых газов (углекислый газ, фреоны) [69], струей воздуха с абразивом [70], электрическим полем [71], лазерной абляцией

[72], механическим снятием загрязненного слоя (скоблением, протиранием щетками, ветошью) [70, 73], с помощью наносимых и затем удаляемых полимерных пленок [71, 74-77].

В настоящем разделе представлены результаты исследований, посвященных разработке способа усовершенствования последнего из перечисленных методов сухой дезактивации поверхности, то есть метода наносимых/удаляемых полимерных пленок.

### *Дезактивация поверхности методом наносимых/удаляемых полимерных пленок*

Строго говоря, метод наносимых/удаляемых полимерных пленок можно назвать «сухим» в определенной степени условно, так как в процессе нанесения используются растворы полимеров.

При нанесении раствора на дезактивируемую поверхность любым из известных способов (поливом, распылением, валиком и т.п.) радионуклиды концентрируются внутри материала покрытия и затем, после его сушки (отвердевания), легко могут быть утилизированы (захоронены) вместе с этим материалом.

В составы, используемые для образования таких пленок (полиэтилен, казеин, поливинилхлорид, поливинилбутираль и др.), вводятся различные дезактивирующие реагенты: кислоты, окислительно-восстановительные реагенты, комплексообразователи. Эти составы могут наноситься на дезактивируемую поверхность различными техническими средствами, в том числе в виде аэрозолей. Наиболее эффективными дезактивирующими добавками являются кислоты: серная, азотная, фосфорная, фтористоводородная (концентрации 2–15%), щавелевая, лимонная, сульфаминовая [78].

Эффективность тех или иных кислотных добавок, в случае дезактивации металлических поверхностей, связана с их способностью разрушать толстые оксидные пленки. В состав этих пленок входят радионуклиды, связи которых с окружающими атомами имеют различную природу: донорно-акцепторную, ван-дер-ваальсовую, ионную и др.

Вместе с тем, наличие кислой среды при дезактивации металлических поверхностей, как правило, является нежелательным фактором, поскольку приводит к резкому ускорению химических (коррозионных) процессов на поверхности, в результате которых происходят определенные структурные изменения и функциональные свойства поверхности могут ухудшаться.

В этой связи в растворы полимеров вместо кислот вводятся сильные комплексообразователи [79]. Такими добавками могут быть селективные комплексообразующие соединения, имеющие высокое химическое сродство к соответствующим радионуклидам. В предлагаемом нами методе сухой дезактивации в качестве таких добавок используются краун-эфир.

Для исследования влияния краун-эфирных добавок на дезактивирующую способность отслаивающихся пленочных покрытий нами изучалась дезактивация

поверхности стали путем ее многократной обработки дезактивирующим составом на основе поливинилбутирала.

Для экспериментального определения коэффициентов дезактивации поверхности дезактивирующими полимерными покрытиями использовался метод, рекомендованный в ГОСТ Р 50773-95. Согласно этому ГОСТ проводилась дезактивация поверхностей пластин стали марки 12Х18Н10Т квадратной формы со стороной 40 мм, толщиной 3 мм, с одинаковой шероховатостью (0,85 мм по ГОСТ 2789), предварительно загрязненных радиоактивными элементами с помощью там же описанных методик.

Для приготовления дезактивирующих составов использовался базовый раствор поливинилбутирала в апротонном растворителе (диоксане) без добавок и с добавками различных циклических олигоэфиров.

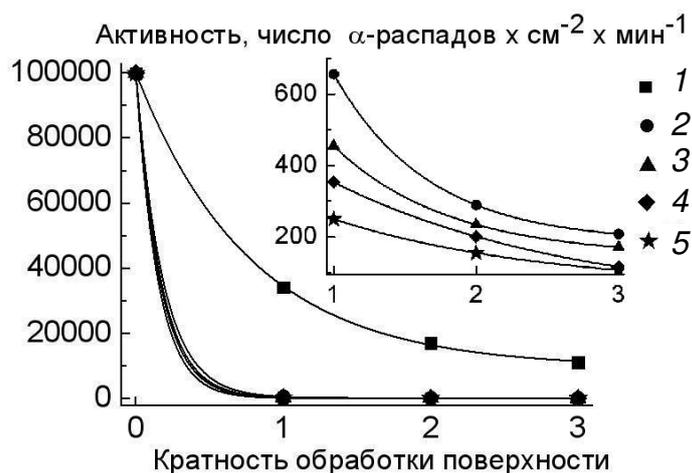
Дезактивирующий раствор наносился на поверхность пластин, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , методом полива. После этого образцы выдерживались до полного испарения растворителя, и образующаяся пленка, содержащая радионуклиды, удалялась. Этот процесс нанесения дезактивирующего состава с последующим удалением образующейся пленки повторялся трижды. Затем проводилось измерение уровня остаточного радиоактивного загрязнения образцов согласно требованиям ГОСТ 25146.

В табл. 6 приведены результаты таких исследований. На рис. 37 и 38 показано изменение радиоактивности поверхности стали в ходе ее дезактивации отслаивающимися пленками, не содержащими и содержащими различные добавки.

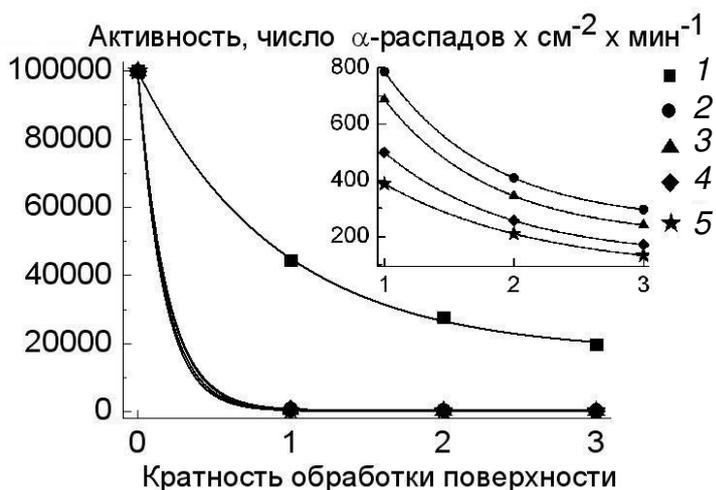
**Таблица 6.** Влияние добавок краун-эфиров (0,25% вес.) на процесс дезактивации поверхности стали марки 12Х18Н10Т от  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  10% (вес.) раствором поливинилбутирала в диоксане

Ион	Добавки	$A_{\text{исх}}$	$A_{\text{ост}}^1$	$A_{\text{ост}}^2$	$A_{\text{ост}}^3$	$K_{\text{д}}^1$	$K_{\text{д}}^2$	$K_{\text{д}}^3$
$^{137}\text{Cs}$	Без добавок	$1 \times 10^5$	34307,7	17153,8	11150,0	2,9	5,8	9,0
	12-краун-4	$1 \times 10^5$	655,9	289,6	208,4	152,5	345,3	479,8
	18-краун-6	$1 \times 10^5$	455,1	234,7	171,5	219,7	426,0	583,0
	дициклогексил-18-краун-6	$1 \times 10^5$	353,5	201,2	116,1*	282,9	497,0	861,3
	15-краун-5	$1 \times 10^5$	250,1	155,4	107,3*	399,8	643,5	932,0
$^{90}\text{Sr}$	Без добавок	$1 \times 10^5$	44459	27703,6	19771,2	2,2	3,6	5,1
	15-краун-5	$1 \times 10^5$	786,7	408,2	295,9	127,1	245,0	338,0
	дициклогексил-18-краун-6	$1 \times 10^5$	686,9	344,1	240,9	145,6	290,6	415,1
	18-краун-6	$1 \times 10^5$	498,9	256,7	170,7	200,4	389,6	585,8
	12-краун-4	$1 \times 10^5$	387,5	209,9	132,8*	258,1	476,4	753,0

Примечания: 1.  $K_{\text{д}}^1, K_{\text{д}}^2, K_{\text{д}}^3$  – коэффициенты дезактивации после одно-, двух-, трехкратной обработки поверхности дезактивирующим составом.  
 $K_{\text{д}}^i = A_{\text{исх}}/A_{\text{ост}}^i$ , где  $A_{\text{исх}}$  и  $A_{\text{ост}}^i$  – соответственно исходная и остаточная после  $i$ -той дезактивации загрязненность поверхности, выраженная в единицах активности, отнесенной к единицам времени и площади: число  $\alpha$ -распадов  $\times \text{см}^{-2} \times \text{мин}^{-1}$ ;  
2. \*) близко к естественному фоновому загрязнению поверхности.



**Рис. 37.** Изменение радиоактивности поверхности стали, загрязненной ионами  $^{137}\text{Cs}$ , в ходе ее дезактивации отслаивающимися дезактивирующими пленками, полученными из раствора поливинилбутирала в диоксане, содержащего добавки различных краун-эфиров. 1 – без добавок, 2-5 – с добавками: 2 – 12-краун-4, 3 – 18-краун-6, 4 – дициклогексил-18-краун-6, 5 – 15-краун-5.



**Рис. 38.** Изменение радиоактивности поверхности стали, загрязненной ионами  $^{90}\text{Sr}$ , в ходе ее дезактивации отслаивающимися дезактивирующими пленками, полученными из раствора поливинилбутирала в диоксане, содержащего добавки различных краун-эфиров. 1 – без добавок, 2-5 – с добавками: 2 – 15-краун-5, 3 – дициклогексил-18-краун-6, 4 – 18-краун-6, 5 – 12-краун-4.

Из таблицы и рисунков видно, что качество дезактивации поверхности стали с помощью отслаивающихся полимерных пленок при добавлении в их состав краун-эфиров возрастает на два порядка, причем дезактивация от ионов цезия-137 происходит наиболее эффективно при добавлении в дезактивирующий состав олигоэфиров дициклогексил-18-краун-6 или 15-краун-5 и, после трехкратной обработки поверхности с помощью составов, содержащих эти олигоэфиры, ее загрязнение достигает значений, близких к фоновым.

Аналогично дезактивация от ионов стронция-90 наиболее эффективна при добавлении в дезактивирующий состав 12-краун-4, и после трехкратной обработки поверхности с помощью этого состава радиоактивность поверхности снижается до значений, близких к фоновым.

Список литературы:

1. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. М.: УРСС, 2002.
2. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Марченко Д.Ю., Халфин Т.М., Островская В.М., Блошенко А.В., Усин В.В.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 52.
3. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А., Блошенко А.В., Шалынина Н.А., Корнеева Т.Н.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 6.
4. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А., Панин Е.О., Скрьльников А.М.* // Прикладная аналитическая химия. 2013. Т. 4. № 2. С. 33.
5. Методы и средства обеспечения химической безопасности / под ред. *Роцина А.В.* М.: Буки Веди, 2016. 356 с.
6. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. (Hiraoka M., Crown Compounds: Their Characteristics and Applications, Kodansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, 1982).
7. *Anslyn E.V., Wang B.* Chemosensors: principles, strategies and applications. Wiley series in drug discovery and development series. N. Y.: John Wiley & Sons, 2011. 544 p.
8. *Delaney T. L., Zimin D., Rahm M. et al.* // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 3220.
9. *Lok C.M.; Son R.* // Int. Food Research Journal. 2009. V. 16: P. 127.
10. *Lorenzo R. A., Carro A.M., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A.* // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12: P. 4327.
11. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Эпинатьев И.Д., Блошенко А.В., Иванова Н.А., Ковалев А.В.* // Прикладная аналитическая химия. 2010. Т. 1. № 2. С. 48.
12. *Булатов А.И., Волощенко Е.Ю., Кусов Г.В., Савенок О.В.* Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин. Краснодар: Изд. Просвещение-Юг, 2010. 603 с.
13. *Жуков Д.В., Мурыгина В.П., Калюжный С.В.* // Успехи современной биологии. 2006. Т. 126. № 3. С. 285.
14. Патент 2174496 РФ, 2001.
15. *Усин В.В., Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Карташева Н.С., Воловодов А.И.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 69.
16. Patent 5492881 US, 1996.
17. Patent 3819514 US, 1974.
18. Patent 3843306 US, 1974.
19. Patent 7517831 US, 2009.
20. Patent 7517731 US, 2009.
21. Patent 7041221 US, 2006.
22. Patent 4859717 US, 1989.
23. Patent 4896723 US, 1990.
24. Patent 5654261 US, 1997.
25. Patent 3679058 US, 1972.
26. *Tanobe V.O.A., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C., Vargas J.V.C., Zawadzki S.F.* // J. Appl. Polymer Sci. 2008. V. 111. № 4. P. 1842.
27. Patent 5200083 US, 1993.
28. Patent 4969522 US, 1990.
29. *Braun T., Navratil J.D., Farad A.B.* Polyurethane foam sorbents in separation science. CRC Press. Boca Raton. 1985. 220 p.

30. *Delaune R.D., Lindau C.W., Jugsujinda A.* // Spill Science and Technology Bulletin. 1999. V. 5. P. 357.
31. *Fingas M.F., Stoodley R., Laroche N.* // Oil and Chemical Pollution. 1991. V. 7. P. 337.
32. *Pelletier E., Siron R.* // Environmental Toxicology and Chemistry. 1999. V. 18. P. 813.
33. *Walker A.H., Kucklick J.H., Michel J.* // Pure and Applied Chemistry. 1999. V. 71. P. 67.
34. Patent 3505374 US, 1970.
35. Patent 3615285 US, 1970.
36. Patent 4104173 US, 1978.
37. Патент 2098462 РФ, 1997.
38. Patent 3775069 US, 1973.
39. Patent 3855137 US, 1974.
40. Patent 6147034 US, 2000.
41. Patent 8201630B2 US, 2012.
42. Патент 2075503 РФ, 1997.
43. *Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д.* // Инж.-физ. журнал. 2007. Т. 80. № 4. С. 13.
44. *Дмитриева З.Т.* // Ж. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 111.
45. *Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г.* // Изв. Томского политехнич. унив-та. 2009. Т. 315. № 3. С. 69.
46. *Дмитриева З.Т.* // Изв. Томского политехнич. унив-та. 2011. Т. 319. № 3. С. 139.
47. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Усин В.В., Раевская Е.Г., Блошенко А.В., Сахарова Н.А.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 74.
48. Патент №2472717 РФ, 2013.
49. Patent 5420432 US, 1995.
50. Patent 4992380 US, 1991.
51. *Thornton R.F., Shapiro A.P.* // Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V. 1995. Chapter 4. P. 33.
52. *Schultz D.S.* // J. Hazardous Materials. 1997. V. 55. P. 81.
53. *Shapiro A.P., Probsteln R.F.* // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 283.
54. *Ibanez J.G., Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z.* // J. Chemical Education. 1998. V. 75. No 5. P. 634.
55. *Tsai P., Huang C.-H., Lee E.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 13481.
56. *Alshawabkeh A.N., Acar Y.B.* // J. Environ. Sci. Health. Pt. A. 1992. V. 27. No. 7. P. 1835.
57. *Лейкин Ю.А., Кумпаненко И.В., Роцин А.В. и др.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 52.
58. *Зимон А.Д., Пукалов В.К.* Дезактивация. М.: ИздАТ. 1994. 336 с.
59. *Roed J., Andersson K.G.* // J. Environmental Radioactivity. 1996. V. 33. P. 107.
60. *Gjorup H.L., Hedeman P., Lauridsen B., Roed J., Warming L.* Deposition, retention, and decontamination of radioactive material on urban surfaces. Proceedings of Workshop on Methods for assessing the off-site radiological consequences of nuclear accidents. Luxembourg. EUR 10397. 1986. P. 463.
61. *De Witt H., Goldammer W., Brenk H.D., Hille R., Jacobs H.* Decontamination strategies in urban areas after nuclear accident. Proceedings of the Seminar on Methods and codes for assessing the off-site consequences of nuclear accident. Athens. Greece. EUR 13013-2, 1990. P. 615.
62. *Sandalls F.J., Stewart S.P., Wilkins B.T.* Natural and forced decontamination of urban surfaces contaminated with radiocaesium. Proceedings of Workshop on Methods for assessing the offsite radiological consequences of nuclear accidents, Luxembourg EUR 10397. 1986. P. 511.
63. *Popov K.I., Glaskova I.V., Myagkov S.V., Petrov A.A.* // Colloid Journal. 2006. V. 68. No. 6. P. 743.
64. *Faure S., Guignot S., Bousquet C. et al.* Colloids for radioactive decontamination gels and foams. IFPEN, Paris. 2012.

65. *Acers D.W.* Release of radionuclides and chelating agents from full-system decontamination ion-exchange resins. US Nuclear Regulatory Commission. NRC Job Code A6359 Washington, DC. 2002.
66. *Vasilyev A.P., Lebedev N.M., Savkin A.E., Karlina O.K.* Experimental tests of ultrasonic decontamination of metal radioactive waste. Proceedings of the Waste Management Conference, WM'2009, March 1-5, 2009. Phoenix, AZ. No. 9012.
67. *Bazant Z.P., Zi G.* // J. Eng. Mechanics. 2003. V. 129. № 3. P. 777.
68. *Mamaev L., Khrabrov L.* High-temperature decontamination of metal scrap. Proceedings of the Waste Management Conference, WM'99, February 28-March 4, 1999.
69. *Kamachev V., Pokhitonov Yu., Shafikov D.* Usage of supercritical fluids and compressed gases with the purpose of decontamination and long lived radionuclides recovery. Proceedings of the Waste Management Conference, WM'2011, February 27-March 3, 2011, Phoenix, AZ. No. 11293.
70. Patent 3778938 US, 1973.
71. Патент 2210123 РФ, 2003.
72. Patent 8330073 US, 2012.
73. *Angelo V.S., Wheeler T.B.* Decontamination of radionuclide contaminated surfaces using abrasive removal techniques (scabbling). Proceedings of the Waste Management Conference, WM'99, February 28-March 4, 1999.
74. Патент 2127290 РФ, 1999.
75. Патент 2236054 РФ, 2004.
76. Патент 2397561 РФ, 2010.
77. *Гриневич Т.В., Двоеглазов К.Н., Соловьянов А.А., Роцин А.В., Кумпаненко И.В., Марченко В.А., Симановская И.Я.* // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 2. С. 76.
78. *Murray A.P.* // Nucl. Techn. 1986. V. 74. № 3. P. 324.
79. *Hamby D.M.* // The Science of the Total Environment. 1996. V. 191. P. 203.

## AN OVERVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS IN METHODS OF DETECTION, IDENTIFICATION, AND DESTRUCTION OF HAZARDOUS CHEMICALS

*I. V. Kumpanenko<sup>1\*</sup>, A. V. Roshchin<sup>1</sup>, A. A. Berlin<sup>1</sup>, and B. F. Myasoedov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,  
\*e-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 20, 2017

**Abstract** –This review article contains a description of progress of research made in recent years by the Division of Chemical Safety Problems of Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, devoted to the development of new and improvement of existing methods and tools for analysis of chemical pollution of the environment, hazard degree evaluation and development of technologies for cleaning and eliminating the consequences of such pollution.

*Keywords:* colorimetry, molecular-imprinted polymers, selective concentrating of pollutants, prevention and remediation of oil and petroleum products spills, automated control of water purification, electrokinetic remediation of soils, dry cleaning of the surfaces from radionuclides.

**ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ВОДЕ***А. В. Лобанов<sup>1\*</sup>, Г. А. Громова<sup>2</sup>, Ю. Г. Горбунова<sup>3,4</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>3,4</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, \*e-mail: avlobanov@mail.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Методом электронной спектроскопии определены свойства лантанидных комплексов фталоцианина LnФц<sub>2</sub> (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) в хлороформе, диметилформамиде, в полимерных матрицах и водных растворах наноразмерных частиц кремнезема. Обнаружены окислительно-восстановительные процессы, определяемые концентрацией наночастиц. В результате исследований предложены прототипы сенсорных систем для определения наноразмерного кремнезема в растворах. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие LuФц<sub>2</sub> и YbФц<sub>2</sub>, для которых также установлен сенсорный отклик на наноразмерный кремнезем. В целом результаты показывают перспективность разработки сенсорных устройств на основе изученных систем.

*Ключевые слова:* фталоцианины, лантаниды, сенсоры, наноразмерный кремнезем.

**ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что особенностью координационной химии лантанидов является возможность образования с фталоцианиновыми лигандами наряду с монофталоцианинами также сэндвичевых комплексов [1]. Такие комплексы за счет наличия нескольких макроциклических колец, способных к обратимым редокс-превращениям, перспективны в качестве электрохромных соединений, сенсоров, проводниковых материалов [2-4]. Редокс-превращения, обусловленные взаимодействием с веществами-аналитами, представляют особый интерес.

В России ведется разработка законов, регулирующих оборот наноматериалов на территории страны. В 2007 году было зарегистрировано постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации «Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов». Таким образом, становится очевидной

перспектива использования фталоцианиновых комплексов лантанидов в области мониторинга наноразмерных материалов. Целью настоящей работы является определение спектральных и редокс-свойств сэндвичевых фталоцианиновых комплексов лантанидов ( $\text{LnФц}_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) в зависимости от присутствия наноразмерных частиц кремнезема, а также выявление возможностей применения полученных данных для разработки сенсоров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы фталоцианиновые комплексы гольмия, эрбия, иттербия и лютеция. Все соединения были синтезированы и очищены по описанным ранее методикам [5]. Для приготовления растворов  $\text{LnФц}_2$  использовали перегнанные диметилформамид (ДМФА) и хлороформ. Воду очищали с помощью бидистилляции. Наноразмерный кремнезем с диаметром частиц 60 нм использовали в виде 1%-ного коллоидного раствора в воде, полученного в ИСПМ РАН.

Для формирования пленок использовали кварцевые пластины размером  $30 \times 10 \text{ мм}^2$  и толщиной 1 мм. Непосредственно перед проведением эксперимента пластины последовательно отмывали ацетоном, хлороформом и дистиллированной водой. Растворы поливинилпирролидона-26500 (ПВП) и поливинилового спирта (ПВС), содержащие  $\text{LnФц}_2$ , наносили по каплям на поверхность подложки и оставляли до полного высыхания при  $20^\circ\text{C}$ . Слои были изучены под бинокулярным оптическим микроскопом BS-702В при увеличении 20 и 200 мкм.

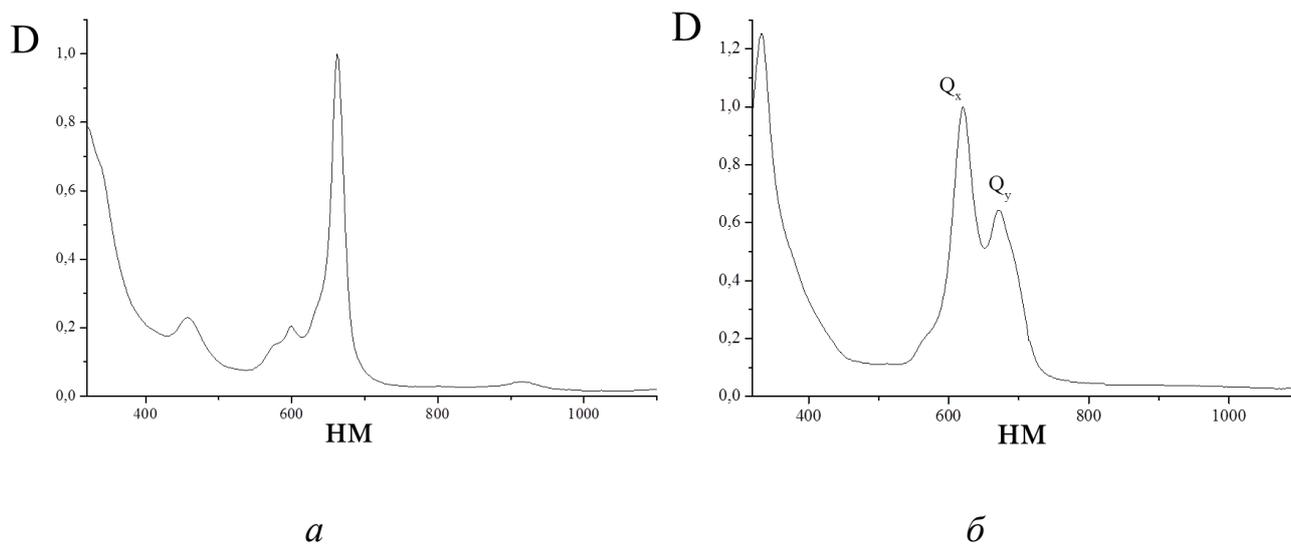
Спектры поглощения  $\text{LnФц}_2$  регистрировали в растворах и пленках на спектрофотометре НАСН DR-4000V (США). В кварцевую кювету шириной 1 см помещали 2 мл раствора полимера или наноразмерного кремнезема в воде и 0,02 мл раствора  $\text{LnФц}_2$  в ДМФА до итоговой концентрации металлокомплекса  $1 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-3}$  моль/л). При превышении оптической плотности растворов величины  $D = 1,0$ , регистрацию электронных спектров проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0,1 см. Для окисления и восстановления растворов  $\text{LnФц}_2$  использовали 1%  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Записанные для таких растворов спектры далее использовали для определения относительного содержания редокс-форм  $\text{LnФц}_2$  при их совместном нахождении. Удаление растворенного кислорода из растворов  $\text{LnФц}_2$  осуществляли путем их продува аргоном.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры поглощения растворов  $\text{HoФц}_2$ ,  $\text{ErФц}_2$ ,  $\text{YbФц}_2$ ,  $\text{LuФц}_2$  в хлороформе и ДМФА. Вид спектров растворов  $\text{LnФц}_2$  в хлороформе (рисунок 1а) свидетельствует о нейтральной монорадикальной форме  $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{\bullet})]^0$  металлокомплексов и характеризуется Q-полосой с  $\lambda_{\text{max}} = 660-664 \text{ нм}$  с наличием поглощения меньшей интенсивности с  $\lambda_{\text{max}} = 458-466 \text{ нм}$ . Полоса поглощения в этой области свидетельствует о наличии неспаренного электрона в молекуле и отвечает за электронный переход с

уровня, находящегося ниже ВЗМО, на однократно заполненную  $\pi$ -связывающую орбиталь [1, 2]. Широкая малоинтенсивная полоса вблизи 920 нм соответствует обменному донорно-акцепторному взаимодействию между анионом  $\text{Фц}^{2-}$  и анион-радикалом  $\text{Фц}^{\bullet-}$  [2, 6, 7]. Полосы в областях 500 и 900 нм, связанные с наличием неспаренного электрона, являются надежными реперами нейтральной формы  $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{\bullet-})]^0$  и могут быть использованы для оценки ее содержания в многокомпонентных системах. При переходе от лютеция к гольмию для растворов фталоцианиновых комплексов в хлороформе наблюдается небольшой батохромный сдвиг Q-полосы в соответствии с увеличением радиуса металла-комплексообразователя.

В отличие от растворов  $\text{CHCl}_3$ , в растворах ДМФА комплексы существуют в анионной форме  $[(\text{Фц}^{2-})\text{Ln}^{3+}(\text{Фц}^{2-})]^-$  (рисунок 1б). В электронных спектрах поглощения растворов металлокомплексов наблюдается ряд полос: полоса Core (332 нм),  $Q_x$ -полоса при 616-620 нм и  $Q_y$ -полоса при 671-693 нм. Как видно из рисунка 1б, с увеличением ионного радиуса металла-комплексообразователя происходит сдвиг  $Q_x$ -полосы в длинноволновую область, в то время как  $Q_y$ -полоса смещается гипсохромно.

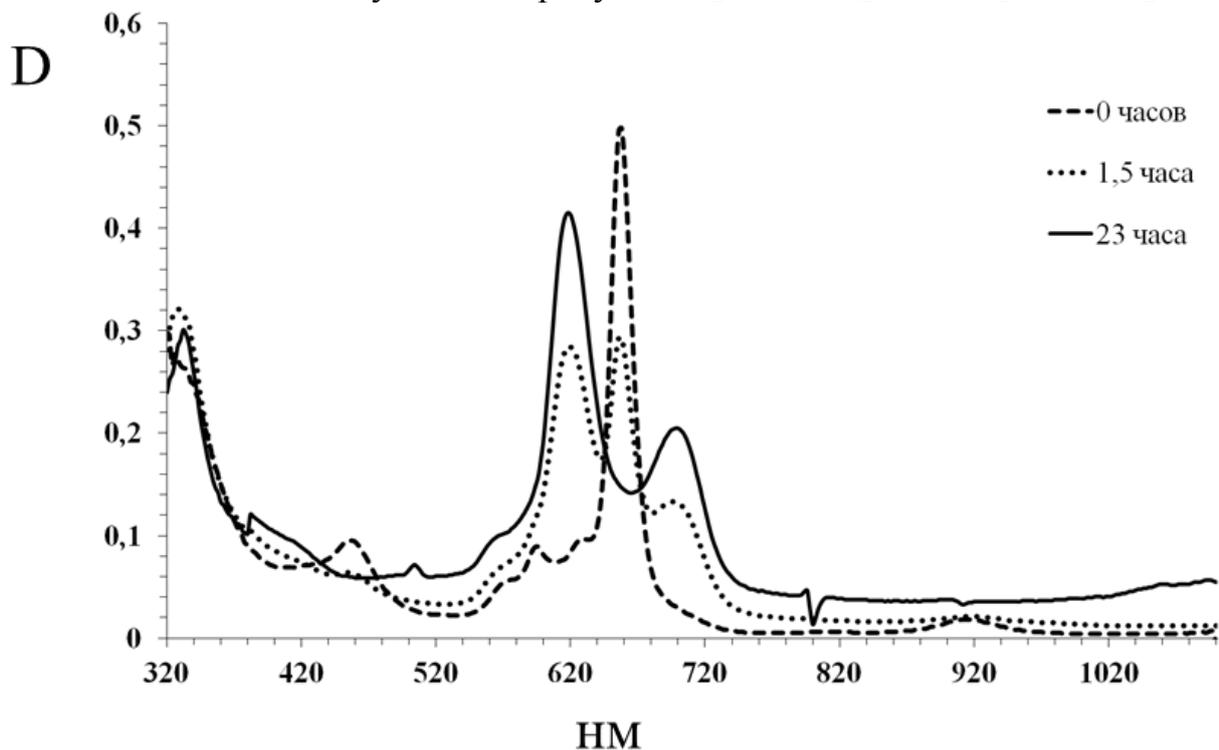


**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения  $\text{ErФц}_2$  в  $\text{CHCl}_3$  (а) и  $\text{HoФц}_2$  в  $\text{DMF}$  (б)

Наноразмерный кремнезем широко применяется в микроэлектронике и оптоэлектронике. Он входит в состав средств огнезащиты, лакокрасочных покрытий, высокотемпературных клеев, красок, различных строительных смесей. Медицинское и биотехнологическое применение наночастиц диоксида кремния включает получение сорбентов и молекулярных сит, средств доставки ДНК, белков, противораковых препаратов [8]. К настоящему времени накоплены данные по токсичности наночастиц кремнезёмов — как кристаллического, так и аморфного [9]. Большинство результатов по изучению токсичности *in vitro* сводится к анализу зависимой от размера цитотоксичности, увеличению активных форм кислорода и провоспалительной стимуляции. Данные, полученные в исследованиях *in vivo*, демонстрируют индуцируемые наночастицами воспаления и фиброзы легких, формирование гранулем и

эмфизем. В связи с этим контроль за содержанием наноразмерного кремнезема в окружающей среде и в организме является весьма актуальной задачей.

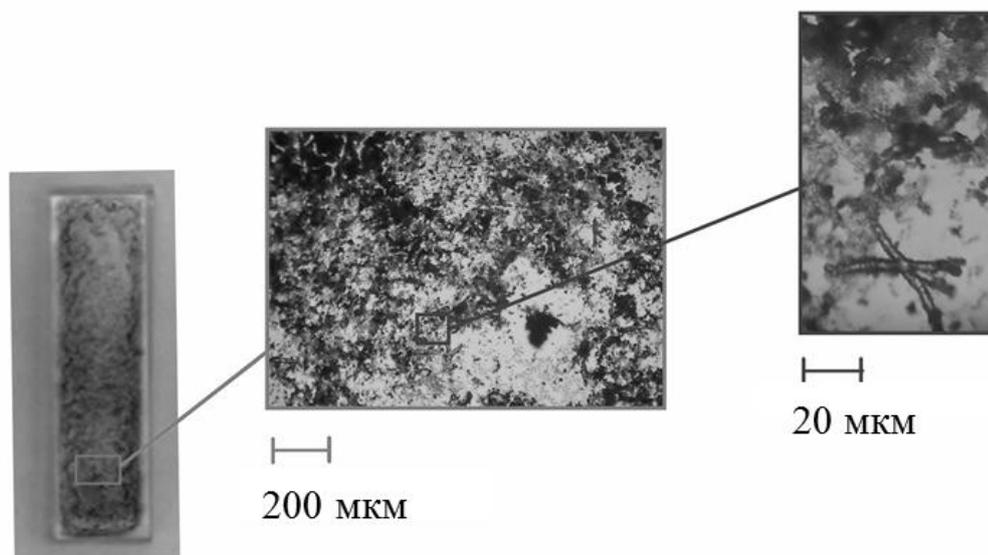
При связывании с наноразмерным кремнеземом происходит восстановление  $\text{Ln}\Phi\text{ц}_2$  из нейтральной монадиальной формы до анионной (рисунок 2). Добавление металлокомплексов в этом случае проводили из хлороформа. Вполне возможно, что в восстановлении  $\text{Ln}\Phi\text{ц}_2$  принимают участие электронные вакансии, локализованные на поверхности наночастиц кремнезема, детектируемые методом ЭПР [10]. Склонность к редокс-отклику для металлокомплексов убывает в ряду  $\text{Lu}\Phi\text{ц}_2 > \text{Yb}\Phi\text{ц}_2 > \text{Er}\Phi\text{ц}_2 > \text{Ho}\Phi\text{ц}_2$ .



**Рис. 2.** Изменение формы электронных спектров поглощения дифталоцианинового комплекса иттербия в растворе наноразмерного кремнезема во времени.

В связи с привлекательностью применения лантанидных комплексов фталоцианинов для оптического и люминесцентного [5] анализа в целях химической и биологической безопасности мы изучили вопрос о принципиальной возможности использования полимерных пленок на основе  $\text{Ln}\Phi\text{ц}_2$  для твердофазного анализа.

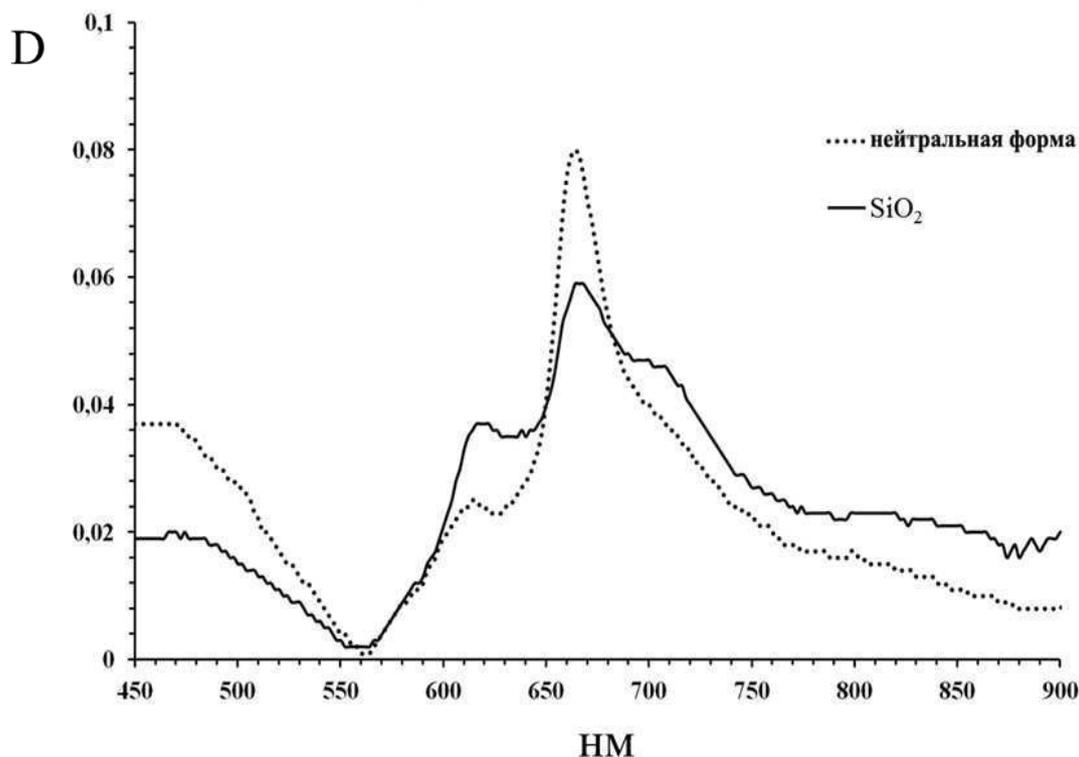
Тонкие пленки для исследования были получены из растворов смеси фталоцианиновых комплексов лютетия или иттербия с полимерами ПВП или ПВС на кварцевых подложках. Как показало микроскопическое исследование, образующиеся после высыхания пленки неоднородны (рисунок 3). Кристаллы металлокомплексов внутри полимерной матрицы формируются нерегулярно, образуя сложные вытянутые микроструктуры [11]. Подобная картина характерна как для ПВП-, так и для ПВС-матриц.



**Рис. 3.** Микроскопическое изображение пленки ПВП, содержащей  $\text{YbF}_{12}$  на кварцевой подложке с увеличением в 200 и 20 мкм.

При приготовлении пленок использовали растворы  $\text{LuF}_{12}$  и  $\text{YbF}_{12}$  в хлороформе. Как видно из рисунка 4, согласно данным ЭСП в пленках ПВП и ПВХ сохраняется нейтральная монадиальная форма фталоцианинов. Сохранение спектральных свойств лантанидного комплекса в твердом слое очень важно для дальнейшего использования. Вид спектра не изменялся при хранении пленок на воздухе и на свету как минимум в течение месяца. Обработка пленок гидратом гидразина приводит к мгновенному восстановлению  $\text{LnF}_{12}$  до анионной формы с  $Q_x$ - и  $Q_y$ -полосами при 628-630 и 710-720 нм. Отметим, что по сравнению с растворами в органических растворителях для спектров  $\text{LuF}_{12}$  и  $\text{YbF}_{12}$ , зарегистрированных в пленках, характерно батохромное смещение  $Q$ -полос, что вызвано нахождением металлокомплексов в составе микроструктур, и, вероятно, агрегацией  $\text{LnF}_{12}$ . Взаимодействие  $\text{LnF}_{12}$  с веществами-аналитами в растворах и в пленках может, таким образом, существенно отличаться.

Мы рассмотрели влияние растворов наноразмерного кремнезема на поведение пленок двухпалубных фталоцианинов лютеция и иттербия с полимерными матрицами ПВП и ПВХ. Как показано на рисунке 4 на примере  $\text{LuF}_{12}$  в полимерной матрице ПВП, полоса в спектре поглощения фталоцианина в сформированном слое характеризуется  $\lambda_{\text{max}} = 662$  нм. Это свидетельствует о том, что и в этом случае металлокомплекс находится в нейтральной форме. После обработки пленки раствором наноразмерного кремнезема происходит процесс восстановления  $\text{LuF}_{12}$ , о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы при 662 нм, увеличение поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 618$  нм и появление плеча при 708 нм. Процесс восстановления фталоцианинов из нейтральной формы в присутствии наночастиц кремнезема также можно рассматривать как прототип чувствительного элемента для сенсора на наноразмерный кремнезем.



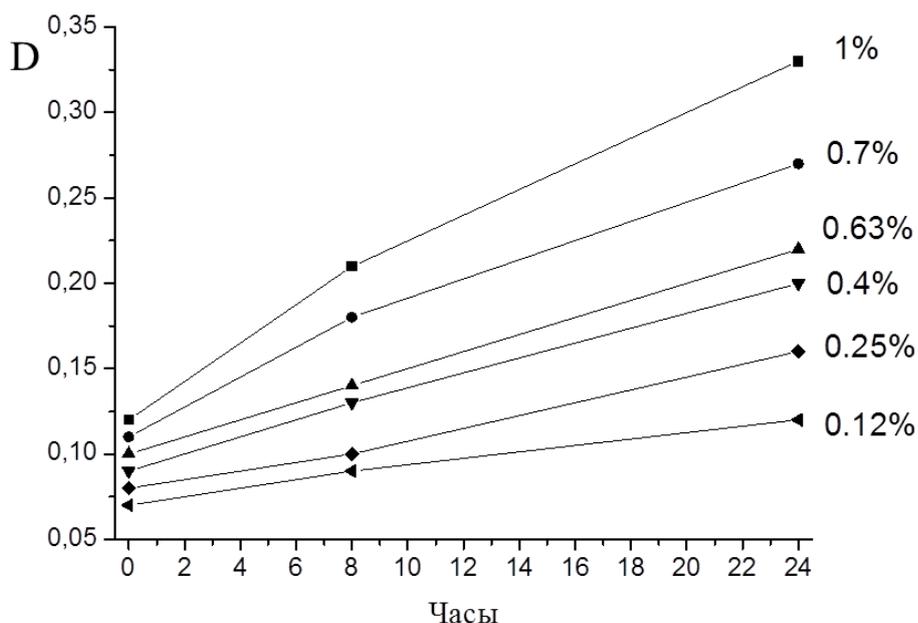
**Рис. 4.** Электронные спектры LuФц<sub>2</sub> в полимерной матрице ПВП в исходном состоянии и после обработки раствором нанокремнезема.

Для разработки сенсоров важна не только специфика распознавания, но и чувствительность к низким концентрациям вещества-аналита в растворе. Для этого были записаны спектры поглощения смесей при различном содержании наночастиц кремнезема в растворе. Процесс восстановления металлокомплекса оказался достаточно длительным. Содержание восстановленной формы лантанидного комплекса фталоцианина достигает в полимерной пленке 100% за 24 часа. По полученным данным, на примере комплекса лютеция, были построены кинетические зависимости (рис. 5).

Как видно из графика на рисунке 5, LuФц<sub>2</sub> проявляет чувствительность даже при низких концентрациях наноразмерного кремнезема в растворе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что все исследованные фталоцианиновые комплексы лантанидов в растворах находятся в нейтральной монорадикальной форме в хлороформе и в анионной форме в диметилформамиде. Редокс-отклик, приводящий к изменению спектральной картины, можно рассматривать в качестве прототипа сенсорных систем для определения наночастиц кремнезема. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие фталоцианиновые комплексы Lu и Yb, для которых также показаны сенсорные свойства.



**Рис. 5.** Кинетические кривые изменения величины поглощения при 620 нм во времени для образцов с различным содержанием (% масс.) наноразмерного кремнезема.

Специфическое поведение лантанидных комплексов фталоцианинов в многокомпонентных системах представляет интерес для мониторинга и идентификации наноразмерных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-03591.*

Список литературы:

1. Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г., Томилов Ю.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 10. С. 938.
2. Ng D.K.P., Jiang J. // Chem. Soc. Rev. 1997. V. 26. P. 433.
3. Lindsey J.S., Bocian D.F. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. P. 638.
4. Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 465.
5. Smola S.S., Snurnikova O.V., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Yu.G., Lapkina L.A., Tsivadze A.Yu., Rusakova N.V. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4-5. P. 343.
6. Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Yu.G., Sakharov S.G., Tsivadze A.Yu. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 11.
7. Vivas M.G., Fernandes E.G.R., Rodriguez-Mendez M.L., Mendonca C.R. // Chemical Physics Letters. 2012. V. 531. P. 173.
8. Basova T., Gurek A., Ahsen V., Ray A. // Optical Materials. 2013. V. 35. № 3. P. 634.
9. Гендриксон О.Д., Сафенкова И.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б., Попов В.О. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 6. С. 965.
10. Inaki Y., Yoshida H., Yoshida T., Hattori T. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 9098.
11. Bai R., Shi M., Ouyang M., Cheng Y.N., Zhou H.B., Wang M., Chen H.Z. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2099.

# LANTHANIDE COMPLEXES OF PHTHALOCYANINES FOR IDENTIFICATION OF NANOSIZED SILICA IN WATER

*A. V. Lobanov<sup>1\*</sup>, G. A. Gromova<sup>2</sup>, Yu. G. Gorbunova<sup>3,4</sup>,  
and A. Yu. Tsivadze<sup>3,4</sup>*

<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,  
\*e-mail: avlobanov@mail.ru

<sup>2</sup>Moscow Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>4</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia

Received April 20, 2017

**Abstract** – The properties of lanthanide complexes of phthalocyanine LnPc<sub>2</sub> (Ln = Ho, Er, Yb, Lu) in chloroform, dimethylformamide, polymers matrices, and aqueous solutions of nanoscale silica particles have been determined by electron spectroscopy. Oxidation-reduction processes were detected which are determined by the concentration of nanoparticles. As a result, prototypes of sensory systems for the determination of nano-sized silica in solutions have been proposed. Films of polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol containing LuPc<sub>2</sub> and YbPc<sub>2</sub> were obtained, and a sensory response to nano-sized silica was also established. In general, the results show the promise of developing sensor devices based on the systems studied.

*Keywords:* phthalocyanines, lanthanides, sensors, nanoscale silica.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИСТОВЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА ОБИТАЕМЫХ ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

*Н. Ф. Гладышев<sup>1</sup>, Т. В. Гладышева<sup>1\*</sup>, С. И. Дворецкий<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Научно-образовательный центр «Тамбовский государственный технический университет» -  
ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия, \*e-mail: tamaris55@mail.ru

<sup>2</sup>Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

Представлены современное состояние и проблемы создания наноструктурированных листовых хемосорбентов для средств очистки и регенерации воздуха обитаемых герметичных объектов. Показано, что применение наноструктурированных листовых хемосорбентов позволяет существенно улучшить технические характеристики разрабатываемых средств химической регенерации воздуха систем жизнеобеспечения в закрытых помещениях.

*Ключевые слова:* наноструктурированные хемосорбенты, очистка и регенерация воздуха, система жизнеобеспечения.

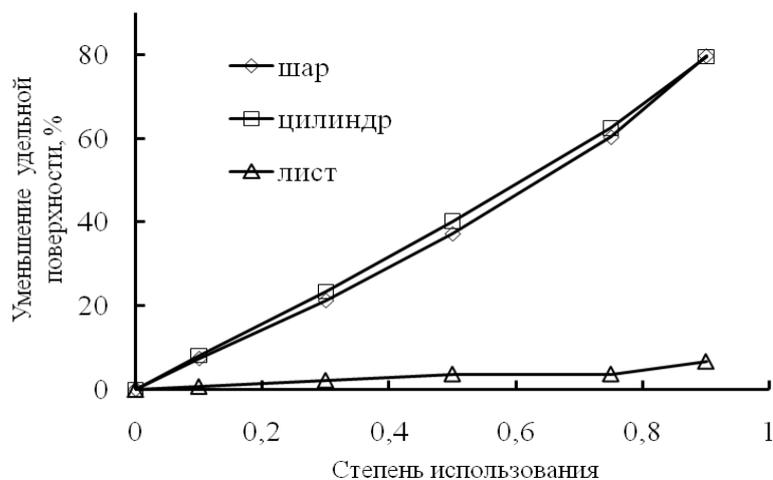
### ВВЕДЕНИЕ

Очистка и регенерация воздуха в замкнутых объемах - одна из главных задач создания систем жизнеобеспечения человека. Сорбирующие химические продукты имеют большое значение, в связи с чем технология изготовления хемосорбентов многие десятилетия непрерывно совершенствуется.

В последнее десятилетие для очистки и регенерации воздуха начали использоваться сорбенты в виде листа с целью улучшения технических характеристик [1-5]. Во-первых, стало возможным, изменяя толщину листа, добиться большей активной поверхности сорбента на единицу его массы.

Во-вторых, в процессе работы листового материала величина активной поверхности меняется незначительно в отличие от гранул различной формы (рис. 1), у которых уменьшение активной поверхности прямо пропорционально степени отработки продукта. Поэтому скорость сорбции, которая зависит от площади активной поверхности, будет в меньшей степени уменьшаться в течение времени защитного действия и, как следствие, увеличится степень использования сорбента. Кроме того, активная поверхность листовых материалов не перекрывается при эксплуатации в отличие от других форм - гранулы, черенки (цилиндры), что позволяет использовать эту форму сорбента в объектах с отсутствием или дефицитом энергии, т.е. в условиях естественной конвекции систем жизнеобеспечения. При большой начальной активной

поверхности скорость сорбции настолько велика, что нет необходимости создавать длинные защитные слои сорбента, достаточно просто развесить листы в очищаемом объеме.



**Рис. 1.** Изменение величины активной поверхности различных форм сорбентов в зависимости от степени использования.

Синтез наноразмерных веществ – это естественный процесс, который непрерывно осуществляется в природе и обусловлен отклонением от равновесного состояния. Чем больше отклонение, тем больше вероятность получения наноразмерных частиц. Задача состоит в том, чтобы сохранить во времени полученные наноразмерные частицы и затем использовать их по назначению.

В настоящее время в мире интенсивно развиваются технологии создания полимерных композиционных хемосорбентов. Они сочетают в себе гибкость, устойчивость к механическим воздействиям полимерной матрицы и эффективную поглотительную способность наноструктурированного неорганического наполнителя.

#### **ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ**

Для получения композиционных листовых материалов из наноструктурированного неорганического сорбента с заданными свойствами авторами разработаны две технологии.

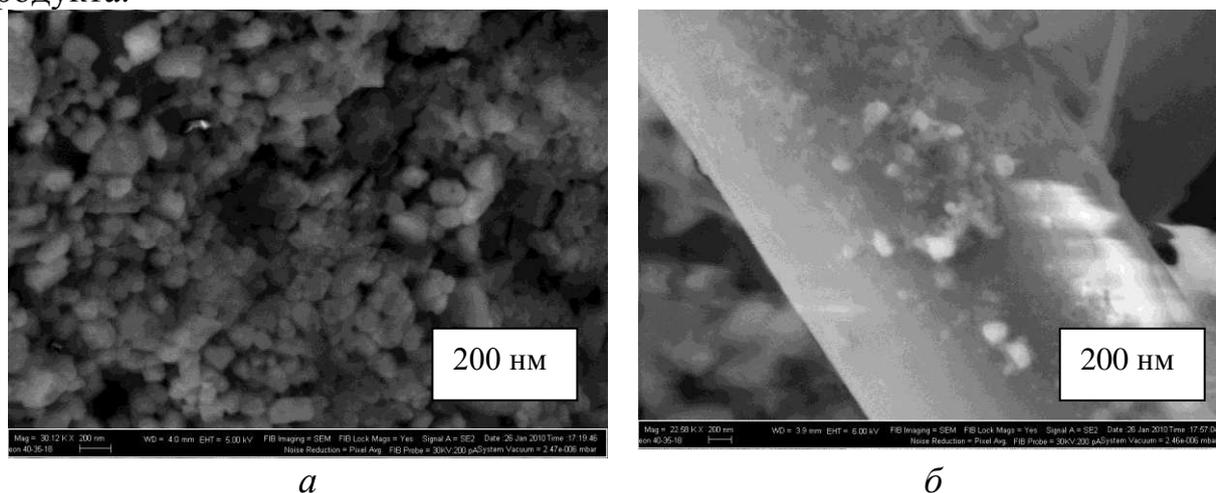
1. Технология синтеза нанокристаллического регенеративного продукта  $\text{CO}_2$  на стекловолоконистой матрице, которую можно рассматривать как неорганический полимер [6, 7].

2. Технология формования мелкодисперсных частиц адсорбента в элементы требуемой геометрической формы с помощью связующего, например, растворимого полимера.

#### ***Технология синтеза нанокристаллического регенеративного продукта $\text{CO}_2$ на стекловолоконистой матрице***

Получение регенеративного продукта в форме пластин по первой

технологии позволило сократить число технологических стадий до двух (вместо пяти-шести) при традиционном производстве гранулированного регенеративного продукта. В несколько раз сократились вредные выбросы, повысились потребительские свойства продуктов. Увеличилась механическая прочность, что позволило отказаться от фильтров в изделиях, в которых применяются аналогичные продукты. На 30% увеличилась сорбционная емкость по диоксиду углерода, что позволяет уменьшить массу продукта в изделиях. На рис. 2 представлены микрофотографии синтезированного продукта.



**Рис. 2.** Регенеративный продукт на стекловолоконистой матрице: *а* - общий вид под электронным сканирующим микроскопом; *б* - нанокристаллы надпероксида калия на стекловолокне.

Разработаны два изделия на основе листового наноструктурированного продукта - БХРВ и БХРВ-К.

Изделие БХРВ (рис. 3) обеспечивает создание и поддержание объемной доли кислорода от 19,0 до 23,0%, объемной доли диоксида углерода не более 1,0% в течение 5 ч для 4-х человек при значении свободного объема, равном 4 м<sup>3</sup> на одного человека [8-10]. Изделие БХРВ является сменным элементом и применяется в изделии «Установка БХРВ». Установка состоит из побудителя расхода газо-дыхательной смеси (ГДС) и сменного регенеративного элемента. Возможно ее применение в любых герметичных помещениях при наличии электроэнергии.

Блок химической регенерации воздуха обеспечивает заданные характеристики при следующих условиях применения:

- температура ГДС ( $20 \pm 5$ )°С;
- относительная влажность ГДС ( $85 \pm 10$ )%;
- потребление кислорода 28 дм<sup>3</sup>/ч на одного человека;
- выделение диоксида углерода 25 дм<sup>3</sup>/ч на одного человека;
- значение свободного объема не менее 6 м<sup>3</sup> на одного человека.

БХРВ-К [11] является перспективным средством регенерации воздуха, работающим в конвективном режиме (не требуется наличие электроэнергии на обслуживаемом объекте). Средство представляет собой полимерную ленту из

газопроницаемой оболочки, в которой расположены пластины регенеративного продукта. В режиме изоляции помещения ленту распаковывают из герметичной оболочки и размещают вертикально в герметичном объеме. Размещение лент возможно на любых свободных поверхностях.



Рис. 3. Внешний вид «Установки БХРВ».

В таблице 1 представлены тактико-технические характеристики БХРВ-К в сравнении с серийным изделием УРК [12].

Таблица 1. Тактико-технические характеристики БХРВ-К и УРК

Техническая характеристика	БХРВ-К		УРК	
Масса, кг	0,3		22	
Время защитного действия (ВЗД), чел.·ч	1,3		60	
Удельное ВЗД, чел.·ч/кг	4,3		2,7	
Габариты, мм:	320×320×50		ø 320×772	
Свободный объем на одного человека, м <sup>3</sup>	0,5-6		6	

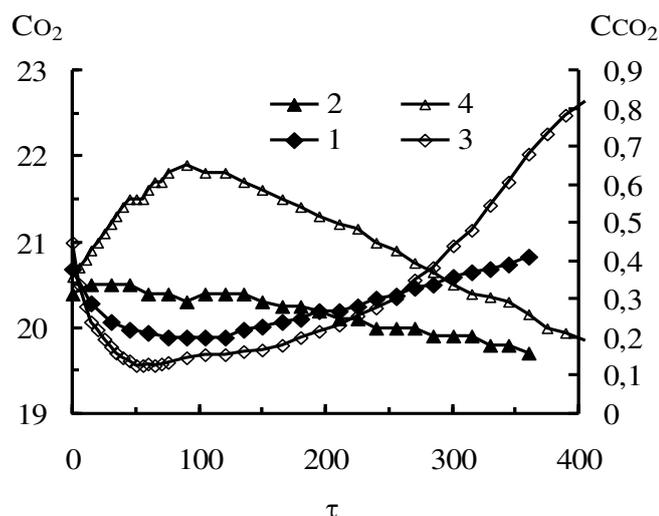
БХРВ-К по удельному времени защитного действия превосходит серийно-выпускаемое изделие УРК в 1,5 раза. Кроме того, БХРВ-К может использоваться эффективно и при гораздо меньшем свободном объеме в помещении, например, в спасательном средстве подводных лодок, где на

человека приходится всего  $0,5 \text{ м}^3$  свободного объема.

В статье [13] исследована кинетика хемосорбции диоксида углерода и выделения кислорода регенеративного продукта из нанокристаллического  $\text{KO}_2$ , осажденного на стекловолокнистой матрице в условиях естественной конвекции при температурах  $20^\circ\text{C}$  и  $5^\circ\text{C}$ . Пластины регенеративного продукта компоновали в виде лент (см. рис. в табл. 1) по патенту [11].

Процессы выделения кислорода и поглощения диоксида углерода в условиях естественной конвекции при  $20^\circ\text{C}$  и  $5^\circ\text{C}$  нанокристаллическим  $\text{KO}_2$  хорошо описываются уравнением сжимающейся сферы [14].

На рисунке 4 представлены результаты исследований лент с регенеративным продуктом массой  $3,9 \text{ кг}$ .



**Рис. 4.** Изменение концентрации диоксида углерода ( $C_{\text{CO}_2}$ ) и кислорода ( $C_{\text{O}_2}$ ) в реакторе: при  $20^\circ\text{C}$ :  $\diamond$  -  $\text{CO}_2$  (3);  $\Delta$  -  $\text{O}_2$  (4); при  $5^\circ\text{C}$ :  $\blacklozenge$  -  $\text{CO}_2$  (1);  $\blacktriangle$  -  $\text{O}_2$  (2).  $C_{\text{CO}_2}$  - концентрация  $\text{CO}_2$  (% об.);  $C_{\text{O}_2}$  - концентрация  $\text{O}_2$  (% об.);  $\tau$  - время (мин).

Из представленных данных видно, что в начальный момент времени концентрация  $\text{CO}_2$  в реакторе резко снижается, а затем постепенно повышается по мере снижения активности регенеративного продукта.

По результатам экспериментальных исследований можно отметить высокую эффективность работы регенеративного продукта в конвективном режиме, что обусловлено его активностью по отношению к диоксиду углерода и парам воды. При работе регенеративного продукта обеспечивается создание комфортных для дыхания человека концентраций  $\text{CO}_2$  (примерно 0,2% об.) и кислорода (на уровне 22% об.). Общее количество диоксида углерода, поглощенного за время опыта, составило около  $600 \text{ дм}^3$ , или  $150 \text{ дм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

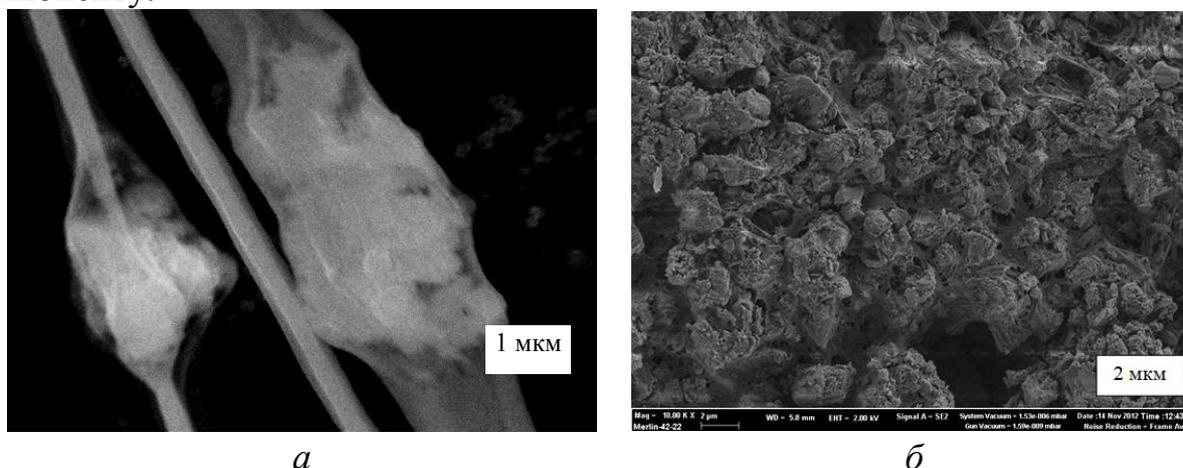
Таким образом, разработка нового листового материала, нанокристаллического надпероксида калия на пористой волокнистой матрице, позволила создать устройства, которые выделяют сбалансированное количество кислорода в широком интервале влажностей и температур окружающего воздуха даже при отсутствии энергетики на объекте [13, 15].

### ***Технология формирования мелкодисперсных частиц адсорбента в элементы требуемой геометрической формы***

По второй технологии имеется возможность получения всех на сегодня известных форм сорбентов: гранул, листов, блоков. Способ получения композиционных сорбционно-активных материалов состоит в диспергировании порошка сорбента в раствор полимера.

Хемосорбенты в форме листа получают путем нанесения дисперсии порошка активного компонента (гидроксида кальция и др.) в растворе полимера на полимерную основу из тканого или нетканого высокопористого материала (матрицы) с низкой поверхностной плотностью. Нанесение полученной дисперсии осуществляли тремя способами: пропиткой матрицы [16, 17], напылением с помощью краскопульта на движущуюся ленту из пористого материала или электроформованием волокон из дисперсии на поверхность пористого материала [18, 19]. Растворитель удалялся при температуре от 50°C до 80°C и атмосферном давлении или под вакуумом. После термообработки образцы активировали различными способами в зависимости от назначения, нанося на поверхность сорбирующего материала раствор калиевой щелочи.

На рисунке 5, *а*, *б* представлены СЭМ-изображения полученных образцов, на которых хорошо видно, что частицы гидроксида кальция прочно закреплены внутри волокна или на поверхности пористого материала и полимер не препятствует доступу  $\text{CO}_2$  из газовой фазы к активному компоненту.



**Рис. 5.** СЭМ-изображение образцов хемосорбента, полученных: *а* – электроформованием волокон; *б* – пропиткой матрицы.

Полученные образцы хемосорбента представляют собой гибкий листовый материал, который можно подвергать различным деформациям – скручивать в рулон, разрезать на пластины для использования в поглотительных патронах в виде кассет и блоков любой геометрической формы, зависящей от конфигурации систем жизнеобеспечения, при этом материал не разрушается и не пылит (рис. 6).

На основе листового известкового хемосорбента разработан картридж - поглотительная кассета (рис. 7), которая представляет собой рулон, состоящий из спирально смотанных вокруг полимерной трубки листового сорбирующего

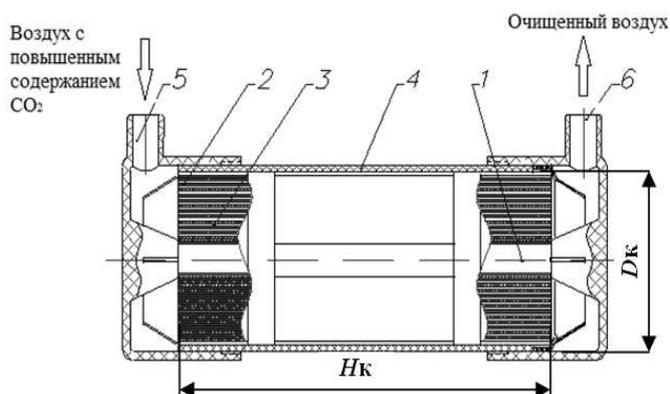
материала и полипропиленовой сетки толщиной 1,2 мм, обеспечивающей беспрепятственный доступ очищаемой газовой смеси к поверхности листа поглотителя [20-23].



**Рис. 6.** Внешний вид листового хемосорбента с полимерным связующим.



*a*



*б*

**Рис. 7.** Внешний вид поглотительной кассеты из листового известкового хемосорбента (*a*) и схема его размещения в патроне (*б*): 1 – трубка; 2 – хемосорбент; 3 – сетка; 4 – патрон; 5, 6 – патрубки.

Сорбционная емкость композиционного хемосорбента по сравнению с гранулированным аналогом возрастает на 40...50 % при испытании в составе поглотительных патронов.

Для проведения испытаний в герметично замкнутой камере объемом 24 м<sup>3</sup> листы хемосорбента размещали в виде «штор» размером (200 × 900) мм, толщиной (0,9 ± 0,1) мм, массой (110 ± 10) г (рис. 8) при следующих условиях:

- масса хемосорбента – (1,4 ± 0,1) кг;
- подача CO<sub>2</sub> - (29,5 ± 1,5) дм<sup>3</sup>/ч;
- начальное содержание CO<sub>2</sub> - (0,8 ± 0,09)%;

- температура -  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ;
- влажность -  $(85 \pm 5)\%$ ;
- время эксперимента – 8 ч.

При этих же условиях испытывали гранулированный ХП-И и блоки из гидроксида лития. Гранулы размещали на полу слоем в одно зерно, блоки - развешивали в виде «гирлянды».

Сорбционная емкость композиционного хемосорбента после 8 ч работы составила  $191 \text{ дм}^3/\text{кг}$ , ХП-И –  $126 \text{ дм}^3/\text{кг}$ , блоков LiOH –  $121 \text{ дм}^3/\text{кг}$ .



**Рис. 8.** Размещение образцов листового хемосорбента в герметичной камере.

Таким образом, сорбционная емкость хемосорбента с полимерным связующим, по сравнению с гранулированным и блоковым аналогами, возрастает в 1,5 раза. При этом осыпаний и пыления разработанного образца листового известкового хемосорбента не наблюдалось.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение современных технологий позволяет создавать новые материалы для сорбционной техники, выполняющие функцию, как поглотителей диоксида углерода, так и регенеративных продуктов. Исследования характеристик разработанных хемосорбентов  $\text{CO}_2$  (листы) и регенеративного продукта (пластины) показали, что композиционные адсорбирующие материалы по скорости поглощения диоксида углерода в статических условиях превосходят серийные хемосорбенты, как минимум, в 1,5 раза. Использование наноструктурированных хемосорбентов позволяет существенно снизить материалоемкость дыхательных устройств, вес разрабатываемых изделий – средств химической регенерации воздуха для систем жизнеобеспечения в закрытых помещениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного заказа.*

Список литературы:

1. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И., Суворова Ю.А.* Известковые хемосорбенты. Получение. Свойства. Применение. М.: Издательский дом «Спектр», 2015. 184 с.
2. Заявка WO2007117266, 2007.
3. Заявка WO 2011094296, 2011.
4. Заявка WO2006025853, 2006.
5. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И.* Нанокристаллический регенеративный продукт. Синтез. Свойства. Применение. М.: Издательский дом «Спектр», 2014. 120 с.
6. Пат. 2225241 РФ, 2004.
7. Пат. 2472556 РФ, 2013.
8. Пат. 2468842 РФ, 2012.
9. Пат. 2568578 РФ, 2015.
10. *Дворецкий С.И., Плотников М.Ю., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В.* // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20. № 2. С. 292.
11. Пат. 2568568 РФ, 2015.
12. Сайт ОАО «Корпорация «Росхимзашита»: <http://www.roshimzaschita.ru>.
13. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И.* и др. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 6. С. 919.
14. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. С. 195.
15. *Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Толстых С.Г.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. В печати.
16. Пат. 2565172 РФ, 2015.
17. Пат. 2547514 РФ, 2015.
18. Пат. 2484891 РФ, 2013.
19. *Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Суворова Ю.А., Филатов Ю.Н. и др.* // Хим. технология. 2014. № 2. С. 102.
20. Пат. 2400272 РФ, 2009.
21. Пат. 2399393 РФ, 2010.
22. Пат. 2489184 РФ, 2013.
23. Пат. 2436609 РФ, 2011.

---

**NANOSTRUCTURED SHEET-LIKE CHEMOSORBENTS  
FOR AIR CLEANING AND REGENERATION IN AIRTIGHT HABITABLE  
VOLUMES**

*N. F. Gladyshev<sup>1</sup>, T. V. Gladysheva<sup>1\*</sup>, and S. I. Dvoretiskii<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Research and Education Center, Tambov State Technical University & ОАО Korporatsiya Roskhimzashchita, Tambov, Russia, \*e-mail: tamaris55@mail.ru

<sup>2</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russia

Received March 13, 2017

**Abstract** – The paper considers current status and challenges for creating nanostructured sheet-like chemosorbents for air cleaning and regeneration in habitable airtight volumes. It has been shown that using the nanostructured sheet-like chemosorbents can significantly improve a series of technical characteristics of the developed chemical devices for air revitalization of life support systems in enclosed compartments.

*Keywords:* nanostructured chemosorbents, purification and regeneration of air, life support system.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

*В. Г. Петров\**, *М. А. Шумилова*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики УрО РАН,  
г. Ижевск, Россия, \*e-mail: petrov@udman.ru

Поступила в редакцию 31.03.2017 г.

Разработаны методы и устройства для изучения особенностей поведения загрязняющих веществ в окружающей среде. Методы исключают вторичное загрязнение природных объектов и могут быть использованы при изучении техногенного воздействия особо токсичных и радиоактивных веществ. На основании исследований могут быть разработаны рекомендации по организации экологического мониторинга промышленных объектов и методы санации загрязненных территорий.

*Ключевые слова:* загрязняющие вещества, особенности поведения, методы и устройства для исследования.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники и технологии приводит к образованию новых видов загрязняющих веществ (ЗВ), воздействие которых на объекты окружающей среды и особенности поведения в ней с учетом региональных природных факторов иногда сложно спрогнозировать. Следует считать устаревшими существующие методы мониторинга, в частности методы пробоотбора образцов загрязненной почвы [1]. Применяемые в настоящее время методы исследования особенностей поведения ЗВ в почве не исключают повторного загрязнения окружающей среды [2], поэтому важным является разработка новых методов и способов исследования свойств ЗВ в окружающей среде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами разработаны простые методы и устройства для исследования особенностей поведения в почвах ЗВ, в том числе новых видов – особо токсичных химических соединений, радиоактивных веществ в лабораторных и полевых условиях [3, 4]. С их помощью можно определить подвижность поллютантов в поверхностном почвенном слое и сорбционные свойства почв в обменных процессах. На основании полученных данных можно разрабатывать рекомендации по организации мониторинга промышленного загрязнения и предлагать мероприятия по санации загрязненных территорий. Исследования проводятся в условиях прямой задачи, исключая вторичное загрязнение окружающей среды, при этом используются высокочувствительные аналитические методы при определении содержания ЗВ, такие, например, как

атомно-абсорбционная спектроскопия. В полевых испытаниях устройства с загрязненными образцами региональных почв устанавливаются в условиях воздействия природных факторов, характерных для территории, на которую оказывают воздействие источники промышленного загрязнения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение ЗВ в поверхностном слое почвы, на которое направлено техногенное воздействие, зависит:

#### От свойств ЗВ:

- растворимость;
- окислительно-восстановительные свойства;
- реакционная способность.

#### От свойств почвы:

- сорбционные свойства: катионообменная, анионообменная емкость почвенно-поглощающего комплекса;
- содержание органического вещества, оксидов железа, оксидов алюминия и др. элементов (вид почвы);
- особенности фильтрации атмосферных осадков через почвенный слой;
- биогенная активность в почвах.

#### От природных условий:

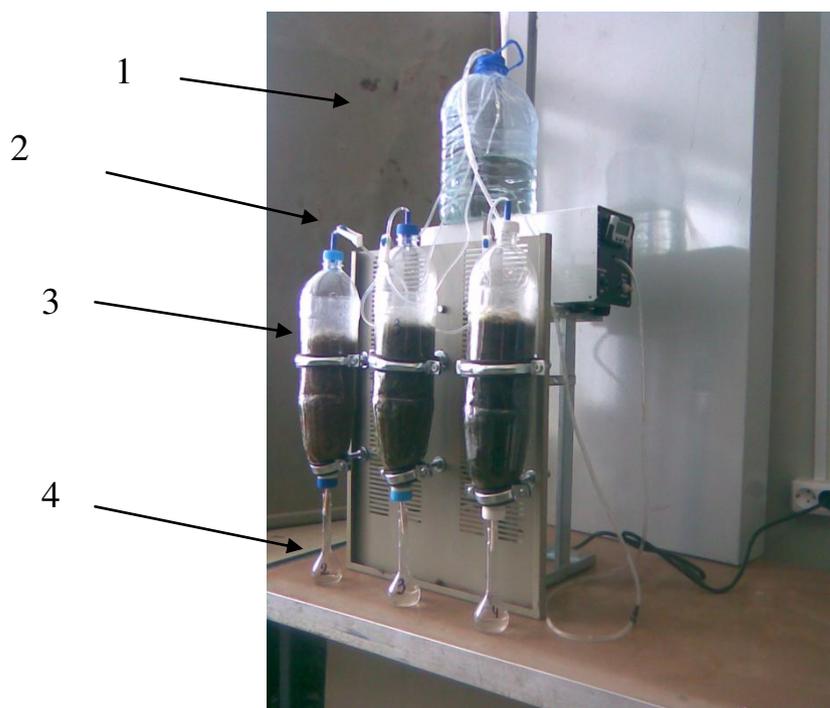
- среднесуточная температура;
- количество выпавших осадков.

Обычно все эти параметры сложно учесть, чтобы спрогнозировать поведение ЗВ в окружающей среде. Необходимо проведение экспериментов с реальными объектами для получения более корректного заключения о свойствах ЗВ в конкретных природных средах.

#### ***Исследование свойств ЗВ в почвах в лабораторных условиях***

Для изучения подвижности ЗВ в почвах нами был создан лабораторный стенд [3]. Стенд представляет собой конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства, вид которого приведен на рисунке 1. В колонки помещаются образцы почвы и проводится ее загрязнение исследуемым видом ЗВ, далее из дозирующего устройства через загрязненный образец пропускается дистиллированная вода. В нижней части колонки устанавливается фильтрующее устройство, с помощью которого отбираются фракции воды, прошедшей через загрязненный образец. Стенд моделирует воздействие атмосферных осадков в виде дождя на верхнюю загрязненную часть почвы. Фиксируется скорость фильтрации, а также объем пропущенной воды через загрязненный образец. В отобранных фракциях фильтрата определяется содержание ЗВ [5]. В качестве примера использования метода образцы региональной почвы загрязняли арсенитом натрия, моделируя воздействие объекта по уничтожению люизита [6], а также соединениями некоторых тяжелых металлов (ТМ) - при моделировании воздействия загрязнений других промышленных предприятий [7]. Количество вносимого ЗВ было кратным значениям ПДК по конкретному элементу для почв [8]. В колонку,

размещенную на стенде, закладывается образец почвы массой 1,0-1,5 кг, высота почвенного образца при этом составляет примерно 15 см, что соответствует высоте штыка лопаты при отборе пробы для анализа загрязнения в почве по методике [1]. После окончания эксперимента небольшие массы образцов загрязненной почвы можно сравнительно просто обезвредить. Условия проводимых исследований позволяют определять параметры подвижности поллютантов в почве с использованием элементов теории гетерогенных химических процессов, для чего была разработана следующая модель.



**Рис. 1.** Лабораторный стенд для испытаний загрязненных почв и грунтов: 1- емкость с дистиллированной водой, 2 - дозирующее устройство, 3 - колонки с почвенными образцами, 4 - мерные колбы для сбора фильтрата.

Модель: процесс выделения ЗВ из верхнего слоя почвы за счет воздействия атмосферных осадков в виде дождя является гетерогенным (ж-тв) и определяется следующими параметрами:

$$\alpha = f(\kappa_1 \dots \kappa_j, D, \tau), \quad (1)$$

где  $\alpha$  - степень выделения ЗВ из загрязненного почвенного слоя,  $\kappa_1 \dots \kappa_j$  - константы химических превращений вещества, растворения, сорбции, десорбции,  $D$  - коэффициент диффузии растворенного вещества в почвенном слое,  $\tau$  - время протекания процессов.

Можно показать, что для определенного периода метеорологических наблюдений может быть получена следующая формула [5, 9]:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \kappa_n S \sum_{i=0}^m \frac{H_i}{\omega_i}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – количество выделенного из почвы ЗВ в долях от исходного содержания,  $k_n$  – наблюдаемая константа скорости выделения ЗВ из слоя почвы,  $n$  - порядок взаимодействия,  $S$  - площадь почвенного покрова, на которую было оказано техногенное воздействие;  $H_i$  – количество осадков, выпавшее за период метеорологических наблюдений, в мм;  $\omega_i$  – скорость прохождения воды через загрязненную почву, мл/с,  $m$  - количество осадков в виде дождя.

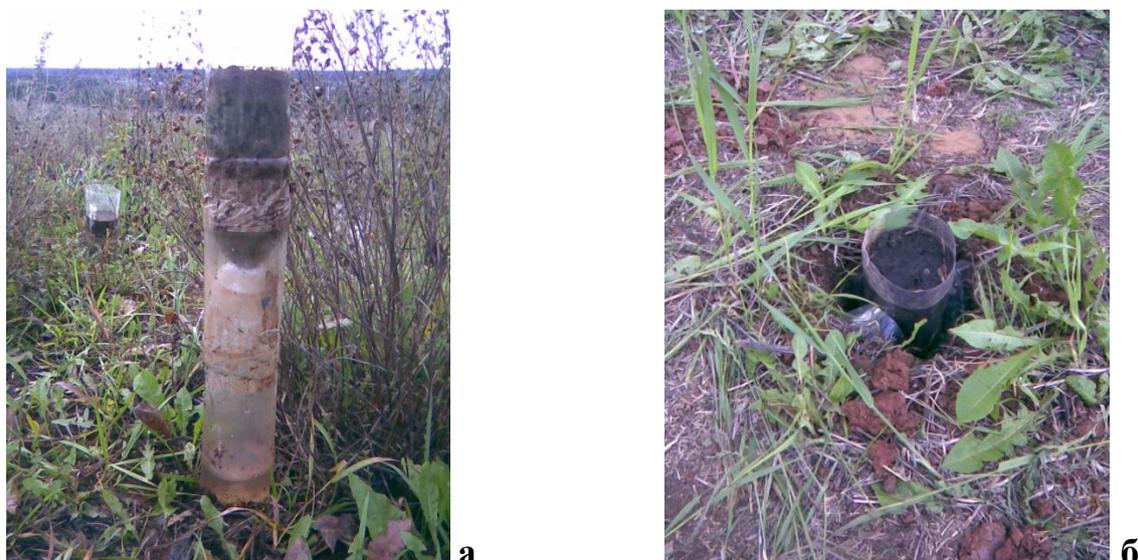
В таблицах 1, 2 приведены рассчитанные параметры подвижности ЗВ в поверхностном слое почвы, значения наблюдаемой константы скорости и периода полувыведения ( $\alpha = 0,5$ ), для некоторых видов ЗВ, при испытаниях загрязненных образцов различных типов почв, характерных для Удмуртии, на стенде.

**Таблица 1.** Наблюдаемые константы скорости выделения ЗВ и период их полувыведения ( $\alpha = 0,5$ ) из загрязненного слоя промытого речного песка

Загрязняющее вещество	Константа скорости		Период полувыведения, лет, $T_{г,0.5}$
	Загрязнение, ПДК по ТМ	$k_n, c^{-1}$	
CuO	10	$1,238 \cdot 10^{-9}$	$3,92 \cdot 10^3$
	100	$5,836 \cdot 10^{-10}$	$8,31 \cdot 10^3$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	$7,791 \cdot 10^{-10}$	$6,23 \cdot 10^3$
	100	$1,558 \cdot 10^{-10}$	$3,11 \cdot 10^4$
CdO	10	-	не выводится
	100	$4,533 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^5$

### **Исследование поведения ЗВ в почвах в полевых условиях**

Для исследования особенностей поведения тяжелых металлов как поллютантов в почве в полевых условиях были разработаны специальные устройства, исключающие загрязнение окружающей среды, вид которых показан на рисунке 2. Устройства состоят из колонок с образцами загрязненных почв, которые помещаются в условия воздействия природных факторов в углубление в грунте, при этом колонка соединяется со сборником фильтрата, объем которого рассчитывается, исходя из количества атмосферных осадков и периодичности отбора проб фильтрата.



**Рис. 2.** а - вид устройства для полевых испытаний с загрязненной почвой;  
б - установка устройства в углубление в грунте.

**Таблица 2.** Константы скорости выделения и период полувыведения  $\text{NaAsO}_2$  ( $\alpha = 0,5$ ) из загрязненных образцов различных типов почв, характерных для Удмуртии

Загрязненный образец	Гумус, %	Показатели подвижности ЗВ	Загрязнение	
			10 ПДК по As	100 ПДК по As
дерново-карбонатная почва	3,73	$k_n, \text{с}^{-1}$	$1,733 \cdot 10^{-7}$	$7,880 \cdot 10^{-7}$
		$T_{г,0,5}, \text{лет}$	40,39	8,88
темно-серая лесная почва	5,96	$k_n, \text{с}^{-1}$	$1,677 \cdot 10^{-7}$	$2,772 \cdot 10^{-6}$
		$T_{г,0,5}, \text{лет}$	41,74	2,53
дерново-подзолистая почва	2,55	$k_n, \text{с}^{-1}$	$1,770 \cdot 10^{-7}$	$1,776 \cdot 10^{-6}$
		$T_{г,0,5}, \text{лет}$	39,55	3,94
торф	25,00	$k_n, \text{с}^{-1}$	$5,186 \cdot 10^{-7}$	$2,789 \cdot 10^{-6}$
		$T_{г,0,5}, \text{лет}$	13,50	2,51
речной песок, промытый	0,00	$k_n, \text{с}^{-1}$	$4,449 \cdot 10^{-7}$	$1,017 \cdot 10^{-5}$
		$T_{г,0,5}, \text{лет}$	15,73	0,69

Через определенные периоды наблюдения осуществляется отбор фильтрата, определяется его объем и содержание ЗВ. Также исследуется состояние загрязненной почвы. Простота устройств позволяет проводить испытания на большом количестве образцов загрязненной почвы при различных вариантах воздействия, получая большой экспериментальный материал [9]. С применением устройств были проведены определения степени выделения мышьяка при загрязнении различных типов региональных почв арсенитом натрия и другими соединениями ТМ в условиях воздействия природных факторов и атмосферных осадков в летне-осенний период и в виде талых вод - в весенне-зимний период. В таблице 3 приведены некоторые

данные для полевых испытаний особенностей поведения ЗВ в почвах и проведено их сравнение с результатами лабораторных исследований.

**Таблица 3.** Степень выделения  $\text{NaAsO}_2$  из загрязненного слоя почвы в летне-осенний период по данным полевых испытаний и по расчетным данным лабораторных исследований

Тип загрязненной почвы	Загрязнение, ПДК	Выделение, % от исх.	
		Экспер.	Расчетн.
дерново-карбонатная	10	0,280	0,618
темно-серая лесная	10	0,003	0,598
дерново-подзолистая	10	1,042	0,632
светло-серая лесная	10	0,037	не исслед.
речной песок, промытый	10	4,172	1,589

Результаты лабораторных и полевых исследований особенностей поведения в региональных почвах арсенита натрия, который является продуктом разложения люизита, позволили интерпретировать результаты экологического мониторинга объекта по уничтожению химического оружия в г. Камбарке [9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методы и устройства для исследования особенностей поведения ЗВ, в том числе новых видов, в окружающей среде, в частности, в поверхностном почвенном слое, на который направлено техногенное воздействие. По результатам исследований формулируется заключение о локализации или делокализации техногенных загрязнений, что позволяет разрабатывать рекомендации по совершенствованию системы экологического мониторинга промышленных предприятий, в том числе таких как АЭС, объекты по уничтожению химического оружия и другие опасные производства, а также определять мероприятия по санации загрязненных территорий с разработкой соответствующих рецептов для обезвреживания ЗВ.

Список литературы:

1. ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа»; ГОСТ 28168-89 «Почвы. Отбор проб».
2. Габричидзе Т.Г., Янников И.М., Зубко Т.Л., Козловская Н.В. // Интеллектуальные системы в производстве. 2006. № 2 (8). С. 203.
3. Патент 2590554 РФ, 2014.
4. Заявка на получение патента № 2016113044/(020466) РФ, 2016.
5. Петров В.Г., Шумилова М.А. // Хим. физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 2. С. 257.
6. Петров В.Г., Шумилова М.А., Смолина Н.Д., Набокова О.С. // Теор. и прикл. экология. 2013. № 3. С. 50.
7. Петров В.Г., Шумилова М.А., Харалдина Е.А., Сергеев А.А. // Хим. физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 3. С. 430.

8. [https://www.ohranatruda.ru/ot\\_biblio/normativ/data\\_normativ/46/46714/](https://www.ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/46/46714/) (дата обращения 12.03.2017).
  9. *Петров В.Г., Шумилова М.А.* Поведение арсенита натрия в почвах Удмуртии. Ижевск: Изд-во Института механики УрО РАН, 2016. 176 с.
- 

## STUDY OF BEHAVIOR OF NEW TYPES OF POLLUTANTS IN THE ENVIRONMENT

*V. G. Petrov\* and M. A. Shumilova*

Institute of Mechanics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia,  
e-mail: petrov@udman.ru

Received March 31, 2017

**Abstract** – Methods and devices for studying the behavior of chemical pollutants in the environment have been developed. The methods make it possible to avoid re-contamination of natural environments and can be used for investigating technogenic impact of highly toxic and radioactive substances on the environment. The results of the research can be applied for recommendations on organizing environmental monitoring of industrial facilities as well as developing rehabilitation methods for polluted territories.

*Keywords:* pollutants, behavior patterns, research methods and devices.

## К ВОПРОСУ О СОЗДАНИИ МЕТОДИКИ ПРИМЕНЕНИЯ МДП-СЕНСОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ НА ОБЪЕКТАХ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

*А. А. Михайлов<sup>1\*</sup>, В. А. Гулевский<sup>2</sup>, Б. В. Тарасов<sup>3</sup>, В. А. Сырцов<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>ООО Научно-производственная фирма «ИНКРАМ», Москва, \*e-mail: [mikhailov@inkram.ru](mailto:mikhailov@inkram.ru)

<sup>2</sup>27-й Научный центр Министерства обороны РФ, Москва

<sup>3</sup>ЗАО Научно-производственный центр «Модуль», Москва

Поступила в редакцию 10.04.2017 г.

Предложен подход к созданию методического аппарата по контролю вредных газовых выбросов на химически опасных предприятиях с использованием МДП-сенсоров (МДП: металл-диэлектрик-полупроводник). Разработаны высокочувствительные МДП-сенсоры, содержащие структуры Pd-SiO<sub>2</sub>-Si и Pd-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si, способные определять содержание в воздухе следующих газов: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>. Сенсоры могут применяться в качестве эффективных датчиков для контроля газов на объектах химико-технологического комплекса.

*Ключевые слова:* МДП-сенсор, динамические и статические характеристики, концентрации исследуемых газов, химически опасные предприятия, антропогенная деятельность, химическая безопасность, риски возникновения угроз.

### ВВЕДЕНИЕ

На рубеже нового тысячелетия перед всей планетой возникла жизненно важная проблема обеспечения химической безопасности человечества. Необходимость ее решения вызвана не столько негативным влиянием естественных природных явлений, сколько антропогенной деятельностью, ставшей источником губительного воздействия на биосферу. Поступление в окружающую среду многочисленных вредных химических и биологических веществ обусловлено несовершенством технологических процессов производства промышленной и сельскохозяйственной продукции, электроэнергии и тепла, отсутствием или недостаточной эффективностью очистных сооружений, возможностью аварийного выброса в окружающую среду токсичных реагентов при их разработке, транспортировке, хранении, переработке и т. д.

Крупные аварии на химически опасных объектах являются одними из наиболее опасных технологических катастроф, которые могут привести к массовому отравлению и гибели людей и животных, значительному экономическому ущербу и тяжелым экологическим последствиям. Причины аварий, в большинстве случаев, связаны с нарушениями установленных норм и правил при проектировании, строительстве и реконструкции химических

объектов, с нарушением технологии производства, правил эксплуатации оборудования, а также с отсутствием должной технологии и оборудования для проведения диагностики и оперативного контроля за химически опасными производствами.

В статье 1 Закона РФ «О безопасности» сказано, что безопасность это состояние защищенности жизненно важных интересов личности, общества и государства от внутренних и внешних угроз политического, экономического, технологического и иного характера.

Преломляя и расширяя понятие технологических угроз, можно констатировать, что химическая безопасность это состояние защищенности окружающей среды и жизнедеятельности человека от возможного отрицательного воздействия химически опасных предприятий в процессе их хозяйственной деятельности и в результате возникновения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Проблема химической безопасности значительно обострилась с появлением крупномасштабных химико-технологических комплексов в первой половине XX века. Основу химической промышленности составили производства непрерывного цикла, производительность которых не имеет, по существу, естественных ограничений.

Безопасность функционирования предприятий зависит от многих факторов: физико-химических свойств сырья, полупродуктов и продуктов, характера технологического процесса, конструкции и надежности оборудования, условий хранения и транспортирования химических веществ. Кроме того, химическая безопасность производства в значительной степени зависит от уровня профилактической работы, своевременности и качества диагностики и контроля, подготовленности и практических навыков персонала, системы надзора за состоянием технических средств аварийной защиты. Наличие практически необозримого количества факторов, от которых зависит безопасность функционирования химически опасных объектов, делает эту проблему крайне сложной и придает ей системный характер. В Российской Федерации в настоящее время функционирует свыше 10 тыс. потенциально опасных химических объектов, относящихся к топливно-энергетическому комплексу, цветной и черной металлургии, химической, целлюлозно-бумажной, горнодобывающей и перерабатывающей, пищевой и другим отраслям промышленности и сельского хозяйства. При этом 70% из них расположено в 146 городах с населением более 100 тыс. человек.

Подавляющее большинство этих объектов было построено и введено в эксплуатацию 40-50 лет назад. При нормативном сроке эксплуатации до 15-20 лет химико-технологическое оборудование к настоящему времени многократно выработало свои ресурсы, морально устарело и физически изношено [1].

На территории Российской Федерации в атмосферный воздух ежегодно продолжает поступать около 20 млн. тонн химических веществ, а накопленные токсичные отходы составили более 84 млн. тонн. По данным международных организаций, 75% всех смертельных случаев, возникающих в результате

аварий, связано с воздействием химических факторов. Тем не менее, число потенциально опасных химических объектов, выработавших свой ресурс, неуклонно растет. Объемы затрат на модернизацию, реконструкцию, вывод их из эксплуатации могут достигать 7% валового внутреннего продукта. Следует учесть, что затраты на ликвидацию последствий аварий и катастроф в 10-15 раз выше затрат, необходимых для осуществления превентивных мер.

Прогнозные оценки на ближайшую перспективу показывают, что тенденция повышения вероятности аварий химической природы в ближайшем будущем будет сохраняться. Без разработки и реализации комплексных превентивных мер количество химически опасных объектов с близкими к предельным или полностью исчерпанными техническими и технологическими ресурсами будет расти на 10% ежегодно [2].

Загрязнение вредными химическими веществами атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, питьевой воды, почвы, продуктов питания и пищевого сырья свидетельствует о том, что проблема обеспечения химической безопасности является одной из важнейших в области охраны здоровья населения.

Необходимо отметить, что к числу наиболее значимых загрязнителей среды обитания человека (взвешенные вещества, оксиды азота, углерода, серы, полиароматические углеводороды и тяжелые металлы), за которыми ведется наблюдение, следует также отнести устойчивые экотоксиканты, например, полихлорированные бифенилы, бензофураны и диоксины.

Таким образом, вследствие усиливающегося негативного влияния химических факторов на население и окружающую среду, *увеличения риска* возникновения чрезвычайных ситуаций на потенциально опасных химических объектах *возрастают угрозы* для жизнедеятельности человека, национальной безопасности и социально-экономического развития Российской Федерации.

Одним из направлений повышения безопасности химических предприятий является разработка научно-методического аппарата организации и проведения всестороннего, оперативного контроля за производством, хранением, транспортировкой и уничтожением химических веществ.

В этой связи в данной статье рассматривается предложенная авторами методика внедрения в систему контроля безопасности комплекса сенсорных методов для оценки и измерения концентрации вредоносных газов.

### МДП-СЕНСОРЫ

Сенсорные методы измерения концентраций газов привлекают все больше внимания ученых и практиков и находят все более широкое распространение благодаря их высокой эффективности и точности измерений, а также относительной миниатюрности приборов, простоте их эксплуатации и низкой стоимости. В перспективе ожидается значительное расширение области их применения: в медицине, экологии, научных исследованиях, промышленности. Особый интерес представляет контроль вредных газов (таких как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ) в атмосфере промышленной зоны химических предприятий. Эти газы могут быть вероятными продуктами разложения

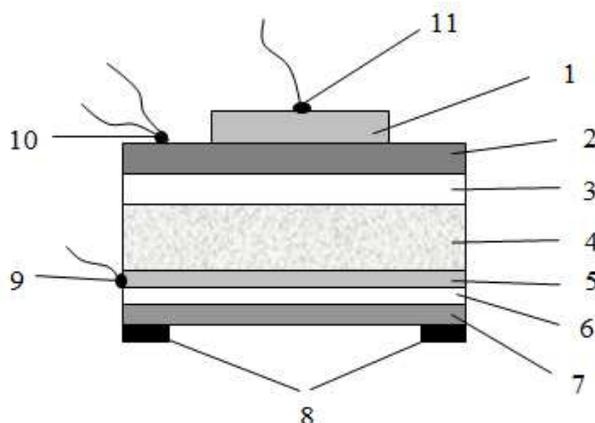
токсичных химических веществ, таких как: фосген, несимметричный диметилгидразин (гептил), тетраоксид азота (амил) и азотсодержащих взрывчатых веществ, что расширяет область применимости сенсоров. Контроль вредных газов требует измерения чрезвычайно малых концентраций, на уровне единиц ppb, что предъявляет высокие требования к чувствительности сенсоров. Проведенный нами анализ показывает, что такими характеристиками обладают сенсоры на основе МДП-структур (МДП - металл-диэлектрик-полупроводник), выделяющиеся уникально высокой чувствительностью среди других типов сенсоров.

Впервые чувствительность МДП-структур типа Pd-SiO<sub>2</sub>-Si к водороду была описана в 1975 г. [3]. Для объяснения чувствительности систем такого типа к H<sub>2</sub> была предложена следующая модель. На поверхности металлического затвора (Pd) происходит каталитическая реакция диссоциации молекул водорода на атомы, которые затем диффундируют вглубь до границы раздела фаз металл-диэлектрик и изменяют емкость МДП-структуры. Вскоре была открыта чувствительность сенсоров к H<sub>2</sub>S [4] и NH<sub>3</sub> [5]. Поскольку молекулы H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub> содержат атомы водорода, то предполагалось, что с этим и связан механизм чувствительности изучаемых систем к этим газам, который мог быть аналогичным механизму чувствительности к H<sub>2</sub>. Однако позже выяснилось, что МДП-структуры обладают также чувствительностью и к другим газам: NO<sub>2</sub> [6] и CO [7]. Очевидно, что поскольку молекулы этих газов не содержат атомов водорода, то механизм чувствительности в этом случае должен иметь иной, более общий характер. В работе [8] была предложена такая модель. По всей вероятности, изменение емкости МДП-сенсора обусловлено перераспределением электрических зарядов в области границы металл – диэлектрик, в которой ловушки захватывают молекулы газа и ориентируют их электрические дипольные моменты. За счет этого возникает зарядовый слой, порождающий изменение электрического поля в полупроводнике. Предполагается, что ловушки представляют собой нанокластеры, состоящие из атомов металла электрода и диэлектрика. Характеристики МДП-сенсоров (чувствительность, быстродействие, селективность и другие) зависят от параметров ловушек, а именно, от сечения области захвата молекул и энергии активации. В свою очередь, эти параметры определяются типом молекул в составе ловушек (нанокластеров) и их взаимным расположением. Таким образом, характеристики МДП-сенсоров напрямую связаны с составом переходного слоя металл-диэлектрик.

Ввиду неопределенности микроскопической структуры центров захвата, а также влияния большого числа факторов при их образовании на их характеристики, исследования чувствительности к тем или иным газам были проведены экспериментальными методами при комбинировании материалов и времени напыления (толщины) диэлектрика, металлического затвора и слоя пассивации. Изменяя типы и характеристики центров захвата, можно менять микроскопическую структуру напыляемых пленок и величину чувствительности МДП-структуры к газу.

Одним из способов повышения чувствительности МДП-сенсора является увеличение размера металлического затвора. Поскольку емкость МДП-конденсатора пропорциональна площади затвора, то при ее изменении в сторону увеличения, емкость МДП-конденсатора увеличивается, при этом увеличивается наклон кривой вольт - фарадной характеристики, что влечет за собой повышение чувствительности к измеряемому газу. Однако при этом подходе может возрасти величина разброса нулевых показаний, которая определяется технологией изготовления МДП-сенсоров. В ходе проводимых исследований были экспериментально определены характеристики наиболее чувствительных МДП-сенсоров.

Основой МДП-сенсора является структура (рис. 1), представляющая собой конденсатор, состоящий из пластины кремния (4), диэлектрических слоев  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (2, 3) и палладиевого металлического электрода (затвора) (1). Температура конденсатора поддерживается в диапазоне 100-150°C с помощью миниатюрного пленочного резистивного нагревателя (7) и стабилизируется электронным блоком с помощью терморезистора (10).



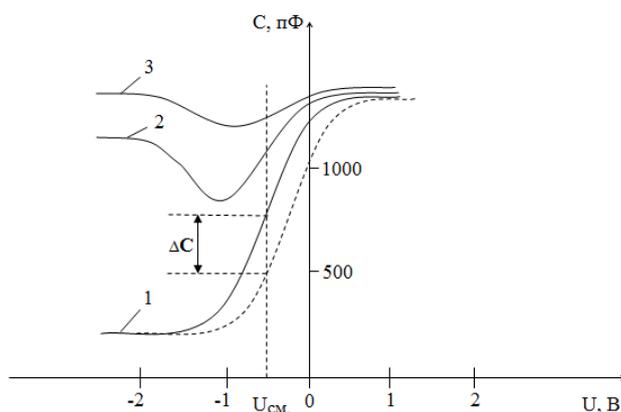
**Рис. 1.** Схема МДП-сенсора: 1 – пленка Pd или Pt, 2 – пленка  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 3 – слой  $\text{SiO}_2$ , 4 – пластина кремния, 5 – металлический электрод, 6 – изолирующая пластина, 7 – пленочный нагреватель, 8 – электрические контакты нагревателя, 9, 11 – электрические контакты МДП-конденсатора, 10 – терморезистор.

На рис. 2 приведена стандартная вольт-фарадная (C-U) характеристика МДП-сенсора. Принцип действия сенсора состоит в следующем. При осаждении молекул исследуемого газа на поверхности затвора (Pd) C-U-характеристика смещается по оси U. При поддержании на конденсаторе постоянного напряжения,  $U_{\text{см}}$ , наблюдается изменение емкости  $\Delta C$ , которое преобразуется электронным блоком в аналоговый (или цифровой) сигнал.

Для изготовления МДП-структур применяется лазерная технология напыления тонких пленок металлов и диэлектриков, суть которой состоит в испарении вещества мишени сфокусированным лазерным лучом с последующей конденсацией испаряемого вещества на подложку.

Стабилизация мелкодисперсной пленочной структуры осуществлялась методом длительного отжига в атмосферном воздухе при  $T \geq 150^\circ\text{C}$  в течение

100 часов. Эта температура специально задается выше того значения, при котором данные структуры будут потом работать в газоанализаторе.



**Рис. 2.** Вольт-фарадная характеристика МДП-сенсора при различных температурах нагрева: 1 – 100°C; 2 – 150°C; 3 – 200°C;  $U_{см}$  – напряжение смещения. Пунктирная кривая соответствует виду C-U-характеристики при воздействии исследуемого газа.

Измерение чувствительности МДП-сенсоров к исследуемым газам – аммиаку ( $NH_3$ ), сероводороду ( $H_2S$ ), диоксиду азота ( $NO_2$ ), водороду ( $H_2$ ) и этилмеркаптану ( $C_2H_5SH$ ) проводилось на экспериментальной установке, блок-схема которой представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Блок-схема экспериментальной установки для исследования чувствительности МДП-сенсоров к аммиаку, сероводороду, этилмеркаптану, диоксиду азота.

Для определения вредных примесей в газовой среде были выбраны МДП-сенсоры со структурами Pd-SiO<sub>2</sub>-Si, Pd-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si, Pt-Pd-SiO<sub>2</sub>-Si. Такие типы МДП-структур, исходя из литературных данных [7-9], наиболее чувствительны к исследуемым газам.

Типы структур сенсоров приведены в табл. 1.

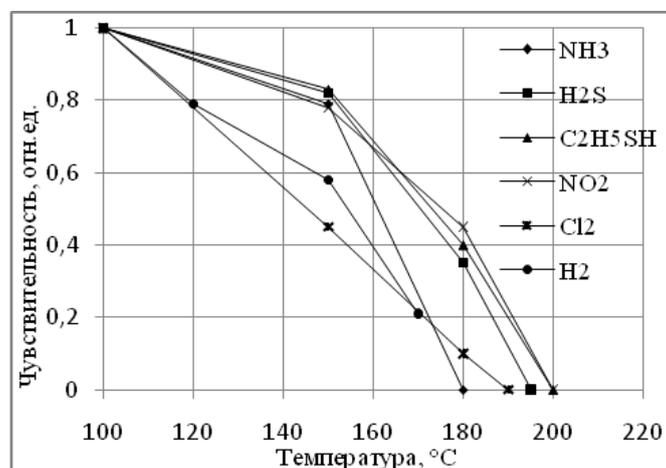
**Таблица 1.** Характеристики МДП-сенсоров, отобранных для исследований

№ образца	Тип МДП-структуры	Испытания по газам
1	Pd-SiO <sub>2</sub> -Si	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
2	Pd-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
3	Pd-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
4	Pt-Pd-SiO <sub>2</sub> -Si	NH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH, NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
5	Pd-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> -Si	H <sub>2</sub>

Зависимости чувствительности сенсоров к исследуемым газам были проверены в диапазоне температур от 100 до 200°C. Из представленных на

рисунке 4 зависимости видно, что в диапазоне температур от 150 до 200°C чувствительность МДП-сенсоров к газам начинает резко падать и при температурах, близких к 200°C, становится равной нулю.

Для достижения долговременной стабильности свойств МДП-структуры наиболее предпочтительной является работа сенсора при рабочей температуре 150°C.



**Рис. 4.** Зависимости чувствительности МДП-сенсоров от температуры.

### ВЫВОДЫ

Исходя из изложенных выше результатов исследований, можно сделать следующие выводы:

- МДП-сенсоры показали высокую чувствительность к исследуемым газам на уровне сотых долей (ppm), что позволило разработать на их основе газоанализаторы для измерения сверхмалых концентраций газов H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>;

- разработанные на основе МДП-сенсоров газоанализаторы имеют оптимальную рабочую температуру до 150°C и необслуживаемый ресурс работы до 10 лет, что позволяет их использовать в качестве высокочувствительных датчиков определения вредных газов на предприятиях химико-технологического комплекса.

Значения минимальной концентрации для каждого типа исследованных веществ, обнаруживаемой газоанализаторами на основе МДП-сенсоров, следующие:

- Аммиак (NH<sub>3</sub>) – 0,01 ppm;
- Сероводород (H<sub>2</sub>S) – 0,01 ppm;
- Этилмеркаптан (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH) – 0,02 ppm;
- диоксид азота (NO<sub>2</sub>) – 0,03 ppm;
- хлор (Cl<sub>2</sub>) – 0,05 ppm.

Это позволяет создавать приборы, имеющие рабочие характеристики уровня аналитических приборов газового анализа, на основе различных высокочувствительных методов измерения концентрации веществ. При этом данные приборы обладают меньшими массогабаритными характеристиками при тех же значениях чувствительности к определяемым веществам.

Список литературы:

1. Новосельцев В.И., Тарасов Б.В., Сырцов В.А. Теоретические основы построения автоматизированной системы управления техническим перевооружением и развитием химически опасных производств. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2011. 160с.
2. Тарасов Б.В., Сырцов В.А. Подготовка специалистов по анализу, прогнозированию и снижению рисков на предприятиях. Учебное пособие, рекомендовано Минобрнауки для студентов Вузов. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2013. 145с.
3. Lundstrom I., Shivaraman M.S., Svensson C.M., Lundkvist L. // Applied Physics Letters. 1975. V. 26. P. 55.
4. Shivaraman M.S. // J. Applied Physics. 1976. V. 28. No 8. P. 3592.
5. Winqvist F., Spetz A., Armgarth M., Nylander C., Lundstrom I. // Applied Physics Letters. 1983. V. 43. № 9. P. 839.
6. Николаев И.Н., Уточкин Ю.А. // Приборы и системы управления. 1999. № 5. С. 46.
7. Jordan Muclay G. // Sensors and Actuators B. 1999. V. 14. P. 331.
8. Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. // Датчики и системы. 2006. № 7. С. 66.
9. Николаев И.Н., Емелин Е.В. Чувствительность МДП-сенсоров к концентрациям различных газов. Научная сессия МИФИ 2005. Сборник научных трудов. Т. 4. С. 197.
10. Николаев И.Н., Емелин Е.В., Ноздря Д.А., Соколов А.В. // Сенсор. 2005. № 4. С. 7.
11. Николаев И.Н., Емелин Е.В., Соколов А.В. // Датчики и системы. 2005. № 10. С. 37.

## APPROACH TO CREATING METHOD OF APPLICATION OF MIS-SENSORS FOR MONITORING HARMFUL EMISSIONS AT CHEMICALLY HAZARDOUS ENTERPRISES

**A. A. Mikhailov<sup>1\*</sup>, V. A. Gulevsky<sup>2</sup>, B. V. Tarasov<sup>3</sup>, and V. A. Syrtsov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ООО NPF “INKRAM”, Moscow, Russia, \*e-mail: mikhailov@inkram.ru

<sup>2</sup>27<sup>th</sup> Scientific Center of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Moscow, Russia

<sup>3</sup>ZAO NPC “Modul”, Moscow, Russia

Received April 10, 2017

**Abstract** – An approach is proposed to creating a methodological apparatus for monitoring harmful gas emissions at chemically hazardous enterprises using MIS sensors (MIS: metal-insulator-semiconductor). Highly sensitive MIS sensors have been developed which contain Pd-SiO<sub>2</sub>-Si and Pd-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si structures capable of determining content of the following gases in air: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>. The sensors can be used as effective sensing devices for monitoring gas content at chemical plant facilities.

**Keywords:** MIS sensor, dynamic and static characteristics, concentrations of test gases, chemically hazardous enterprises, anthropogenic activities, chemical safety, safety risks.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕК

*Л. А. Маргарян*

Центр экологической безопасности, Ереванский государственный университет, Ереван,  
Армения, e-mail: [liana\\_margaryan@yahoo.com](mailto:liana_margaryan@yahoo.com)

Поступила в редакцию 10.04.2017 г.

Исследовались изменения качества воды реки Вохчи под влиянием горнодобывающей промышленности. В бассейне реки Вохчи расположено три больших медно-молибденовых и золото-полиметаллических месторождения, два действующих и три рекультивированных хвостохранилища. Сточные воды горно-обогатительных комбинатов, а также проточные воды хвостохранилищ попадают в реку Вохчи, загрязняя ее воды высоким количеством молибдена, марганца, железа, меди, цинка, хрома и т.д. Многолетние гидрохимические исследования показали, что за семь лет качество воды в средних и нижних стоках реки резко ухудшилось. Из-за высокого содержания тяжелых металлов, воды в этой части реки стали непригодными и токсичными для орошения.

*Ключевые слова:* тяжелые металлы, горнодобывающая промышленность, сточные воды, орошение.

### ВВЕДЕНИЕ

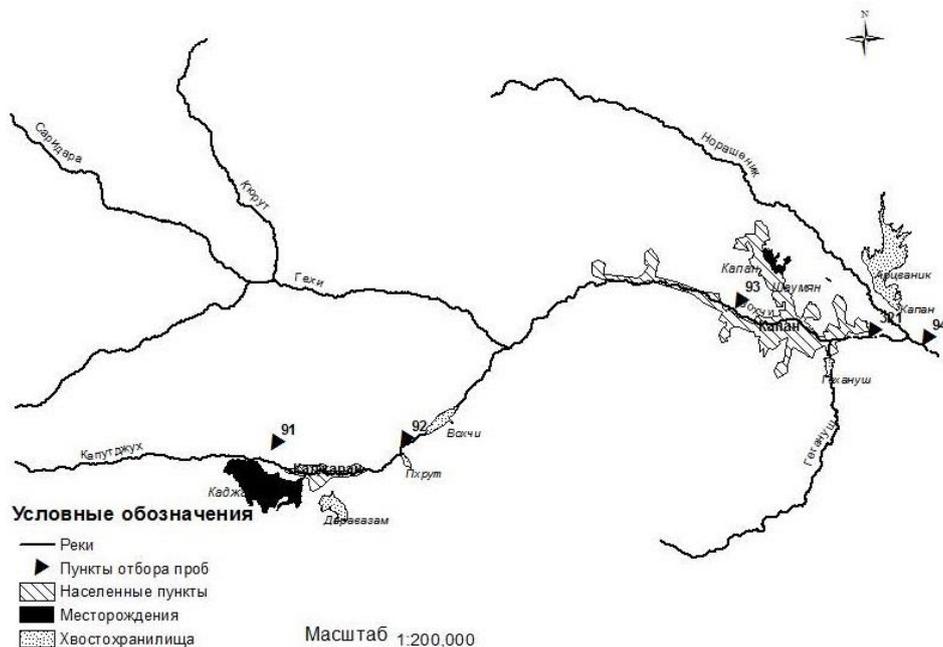
Горнодобывающая промышленность является одним из основных секторов экономики Армении, а также одним из ключевых источников загрязнения окружающей среды [1]. Армения является крупным производителем молибдена и меди, что ведет к загрязнению ее поверхностных и подземных вод, почвы и воздуха избытком тяжелых металлов. Только на территории бассейна реки Вохчи, площадь которого 1240,5 км<sup>2</sup> [2], находятся два крупнейших горнодобывающих комбината: Зангезурский медно-молибденовый и Капанский горно-обогатительный. Комбинаты эксплуатируют медно-молибденовые (Каджаран, Капан) и золото-полиметаллические (Шаумян) месторождения Сюникского региона (рис. 1) [3].

Каджаранское медно-молибденовое месторождение расположено на правом берегу реки Вохчи, недалеко от города Каджаран. Из этой части реки Зангезурский медно-молибденовый комбинат ежегодно отбирает около 65,3 млн. м<sup>3</sup> воды для промышленных нужд [3]. Ниже по течению реки находятся рекультивированные хвостохранилища Даравазам, Пхрут и Вохчи (рис. 1). Из-за обильных осадков и отсутствия природоохранных мер, со временем эти рекультивированные хвостохранилища местами разрушились, на их поверхности появились канавы и трещины. В результате, захороненные

индустриальные хвосты выводятся на поверхность и вместе с осадками регулярно попадают в реку Вохчи [3].

Вниз по течению реки Вохчи, на ее левом берегу, вблизи города Капан, находятся месторождения Капан и Шаумян, которые эксплуатируются Капанским горно-обогатительным комбинатом (рис. 1). Комбинат использует закрытую водную систему, а промышленные сточные воды рудного выщелачивания транспортирует в хвостохранилище Гегануш, расположенное в ущелье реки Гегануш, правого притока реки Вохчи [3]. Несмотря на наличие закрытого водного цикла, Капанский комбинат часть неочищенных промышленных сточных вод (ежегодно около 200 тыс. м<sup>3</sup>) из шахты Шаумянского месторождения перенаправляет в реку Норашеник, левый приток реки Вохчи [3].

И наконец, в низовье реки Вохчи, находится одно из самых больших в мире хвостохранилищ - хвостохранилище Арцваник (рис. 1), объем которого составляет 310 млн. м<sup>3</sup> [4]. Сюда по трубам перенаправляются промышленные сточные воды Зангезурского медно-молибденового комбината. Ежегодно в хвостохранилище сбрасываются 14 млн. тонн отходов, смешанных с 40 млн. м<sup>3</sup> воды [4]. Из-за регулярных утечек и аварий трубопровода, промышленные сточные воды непосредственно попадают в реку Вохчи и прилегающие территории, загрязняя реку и сельскохозяйственные земли.



**Рис. 1.** Карта-схема бассейна реки Вохчи.

В результате регулярных сбросов промышленных сточных вод в реку Вохчи и ее притоки, воды этих рек интенсивно загрязняются большим количеством тяжелых металлов, в частности, меди, молибдена, цинка, железа, хрома, марганца и т.д. Воды с высоким содержанием металлов непригодны и опасны для использования в хозяйственной деятельности (орошение, рыбоводство, рекреация). В связи с этим целью данной работы являлась оценка

изменения качества воды реки Вохчи и пригодности ее использования для орошения как следствие деятельности горнодобывающей промышленности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб, их консервирование и измерение параметров проводились согласно ISO и EPA стандартам [5], измерялось количество тяжелых металлов, минерализация, электропроводимость и содержание главных ионов. Гидрохимические исследования проводились в период с 2007 г. по 2015 г. в 5 мониторинговых пунктах наблюдений, которые находятся на реке Вохчи: № 91 в 1,7 км выше г. Каджаран, № 92 в 1,8 км ниже г. Каджаран, № 93 в 6,8 км выше г. Капан, № 321 в черте города Капан, вблизи Капанского аэропорта, № 94 в 0,8 км ниже города Капан, после падения притоков Арцваник, Норашеник и Гегануш (карта-схема расположения пунктов отбора проб приведена на рис. 1). Всего было отобрано 377 проб воды. В лаборатории пробы фильтровались S-Рак 0,45мкм мембранными фильтрами диаметром 47мм, марки Merck Millipore, и консервировались раствором 1% азотной кислоты. Для достоверности качества анализа и исключения влияния состава фильтра на содержание металлов в пробе воды, предварительно был проведен ряд контрольных тестов.

В фильтрованных пробах воды ИСП (с ионизацией в индуктивно-связанной плазме) масс-спектрометрическим методом в растворенном виде измерялись металлы As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn [6]. Для анализов были использованы деионизированная вода с удельной электропроводимостью  $18,2 \text{ мегаом} \cdot \text{см}^{-1}$ , азотная кислота (марки CORCO CHEMICAL CORP., US) двойной дистилляции и раствор индия с концентрацией 10 мг/л (марки Perkin Elmer US) в качестве внутреннего стандарта. Все используемые стандартные растворы металлов были марки Fisher ChemAlert, US. Для ИСП масс-спектрометрического анализа в качестве газа-носителя был использован 99,998% аргон («УРАЛТЕХГАЗ», РФ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам многолетнего гидрохимического мониторинга оценивалась динамика изменений содержания металлов в воде реки Вохчи. В таблице 1 приведены результаты исследований содержания металлов в воде реки. По полученным данным, содержание тяжелых металлов в воде реки можно ранжировать следующим образом в порядке возрастания:



Из перечисленных металлов в воде средних и нижних стоков реки Вохчи в высоких количествах содержатся молибден, марганец, железо и медь. Исследования показывают, что после сбросов в реку промышленных сточных вод Зангезурского комбината, образующихся вследствие атмосферных осадков из открытого карьера, в воде средних стоков реки до 6 раз поднимается концентрация молибдена, до 4 раз – марганца и меди, а также в малых количествах концентрации других исследуемых металлов. В нижних стоках реки, вблизи города Капан, после падения притоков Норашеник, Гегануш и

Арцваник, которые содержат в себе индустриальные отходы Капанского комбината, а также фильтрованные и проточные воды Арцваникского хвостохранилища, в воде реки Вохчи резко возрастает содержание молибдена и марганца (~ в 110 раз), меди и цинка (~ в 65-68 раз), кадмия и кобальта (~ в 45 раз), хрома и свинца (~ в 21 раз), селена, железа и ванадия (в 8,8-9,7 раза), а также в малых количествах возрастает содержание никеля и мышьяка (в 2,6-3,7 раза).

По данным гидрохимических исследований, за последние семь лет в реке Вохчи постепенно увеличивается содержание молибдена, марганца, меди, мышьяка, свинца, хрома, которые накапливаются в иле реки по всему стоку. По сравнению с 2007-2008 гг., в 2015г. в воде средних и нижних стоков реки содержание молибдена выросло в 3,4 раза, содержание марганца – 2,3 раза, меди – 2,1 раза и цинка – 1,3 раза.

В данной работе для реки Вохчи был определен уровень загрязненности воды и ее пригодность к использованию в сельском хозяйстве. Результаты оценки приведены в таблице 1 и 2.

**Таблица 1.** Содержание тяжелых металлов в реке Вохчи, 2007-2015 гг.

Металлы, мг/л	ПДК ФАО, мкг/л	Номер пункта наблюдения				
		№ 91	№ 92	№ 93	№ 321	№ 94
As	<b>100</b>	0,75-1,20	1,42-1,50	1,85-2,37	1,09-1,39	1,38-1,98
Cd	<b>10</b>	0,03-0,11	0,14-0,27	0,13-0,16	0,79-1,07	1,04-1,34
Co	<b>90</b>	0,06-0,11	0,19-0,24	0,13-0,25	2,65-3,48	1,72-2,74
Cr	<b>100</b>	0,46-1,32	0,69-1,47	0,55-1,97	0,73-10,01	1,38-3,77
Cu	<b>200</b>	3,01-4,12	10,03-14,97	5,50-14,10	124,43- <b>195,45</b>	111,96- 128,01
Fe	<b>5000</b>	40-60	80-170	80-230	220-350	190-320
Mn	<b>200</b>	3,43-5,95	15,86-20,96	7,23-14,34	<b>148,34-364,73</b>	<b>149,35- 252,78</b>
Mo	<b>10</b>	4,50- <b>12,02</b>	<b>35,70-70,30</b>	<b>31,55-76,52</b>	<b>14,56-24,61</b>	<b>116,03- 508,42</b>
Ni	<b>200</b>	0,77-1,52	0,92-2,09	0,91-1,60	1,15-2,82	1,94-2,79
Pb	<b>5000</b>	0,06-0,25	0,27-0,44	0,29-0,32	0,33-1,14	0,31-0,92
Se	<b>20</b>	0,33-2,72	3,65-5,50	1,23-2,54	1,12-3,19	1,10-1,96
V	<b>100</b>	0,27-0,48	0,82-1,00	1,14-1,34	0,79-1,06	1,24-2,57
Zn	<b>2000</b>	2,25-6,09	4,53-10,13	2,47-4,98	85,25-154,41	95,98-108,63

**Таблица 2.** Допустимость использования воды реки Вохчи для орошения по гидрохимическим показателям

Номер пункта наблюдения	Показатели		
	Индекс водопроницаемости	Гидрокарбонаты, мг/л	* SAR <sub>adj</sub>
№ 91	без ограничений	умеренно	ограниченное употребление
№ 92	без ограничений	умеренно	ограниченное употребление
№ 93	без ограничений	умеренно	ограниченное употребление
№ 321	не допустимо для орошения	умеренно	ограниченное употребление
№ 94	не допустимо для орошения	умеренно	ограниченное употребление

\* соотношение доли адсорбированного натрия и электропроводности

Для тщательной и полной оценки приемлемости использования воды реки в ирригации, была проведена классификация по международным нормам качества орошаемой воды, принятых ФАО (Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН) [7]. Для этого также определялись доля адсорбированного натрия (SAR), натриевый риск (Na%) и индекс водопроницаемости.

Согласно результатам проведенной оценки, из-за высокого содержания некоторых тяжелых металлов, в частности, молибдена и марганца в пунктах наблюдений № 321 и № 94, вода в нижних стоках реки Вохчи не соответствует принятым стандартам ФАО для орошения. Такая вода может быть токсична для почвы и сельскохозяйственных угодий и нуждается в дальнейших токсикологических исследованиях для выявления уровня ее токсичности [8].

По оценочным данным индекса водопроницаемости, воды реки Вохчи в верхних и средних стоках полностью допустимы для использования в целях орошения. Но в нижних стоках, из-за высокой минерализации, вода реки не пригодна для орошения. По оценке соотношения доли адсорбированного натрия и электропроводимости ( $SAR_{adj}$ ) (табл. 2), воды реки можно использовать с ограниченным употреблением, из-за сравнительно высокого содержания сульфатов и натрия. Согласно проведенной оценке, воды реки Вохчи по содержанию гидрокарбонатов также рекомендуется использовать для орошения умеренно, без злоупотреблений, поскольку избыточное количество воды приведет к ускорению процессов засоления почвы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из-за деятельности Зангезурского и Капанского горно-обогатительных комбинатов воды реки Вохчи загрязнены высоким содержанием молибдена, марганца, меди, цинка, железа и ванадия. Вследствие продолжительного загрязнения нижних стоков реки в воде концентрации молибдена (в 50 раз) и марганца (в 1,2 раза) превысили ПДК ФАО для оросительной воды. Оценка качества воды по оросительным гидрохимическим показателям показала, что нижние стоки воды реки Вохчи не приемлемы и токсичны для орошения.

Список литературы:

1. Mining in Armenia // Zoë Environment Network. Geneva: International Environment House, 2012. P. 32.
2. Чилингарян Л.А., Мнацаканян Б.П., Агабабян К.А., Токмаджян О.В. // Гидрография рек и озер Армении. Ереван: Агропресс, 2002. С. 50.
3. План управления Южного бассейна Армении // Программа Чистая энергия и вода. Ереван: USAID, 2015. С. 267.
4. Results of Soil and Water Testing in Kindergartens and Schools of Kajaran and Artsvanik Communities, Syuniq Marz, Republic of Armenia // AUA CRM. Yerevan: CRM, 2016. P. 33.
5. Фомин Г.С. // Вода: контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Изд-во Энц. справочник, 2000. С. 370.
6. Standard methods for the examination of water and wastewater // 20th edition USA. Edited by Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton. 1998. P. ii-4.11.

7. Ayser R.S., Westcot D.W. // Water quality for agriculture. Italy: FAO and UN, 1994 <http://www.fao.org/docrep/003/t0234e/t0234e00.htm> (дата обращения 10.04.2017).
  8. Gupta U.C., Gupta S.C. // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1998. V. 29, Issue 11-14. P. 1491.
- 

## IMPACT OF MINING INDUSTRY FACILITIES ON RIVER WATER QUALITY

*L. A. Margaryan*

Ecological Safety Center, Yerevan State University, Yerevan, Republic of Armenia  
e-mail: liana\_margaryan@yahoo.com

Received April 10, 2017

**Abstract** – The changes in water quality of the Voghji River (Republic of Armenia) under the influence of mining industry facilities were studied. Three large copper-molybdenum and gold-polymetallic deposits, as well as two operating and three reclaimed tailing dumps are located in the Voghji River basin. Wastewater of the mining and refining facilities together with lotic water of tailings falls into the Voghji River, contaminating it with high levels of molybdenum, manganese, iron, copper, zinc, chromium, etc. The long-term hydrochemical study revealed that the water quality of the middle and lower streams of the river had been continuously contaminated within seven years. Due to the high levels of heavy metals, the water in this part of the river might be unsuitable and toxic for irrigation use.

*Keywords:* heavy metals, mining industry, wastewater, irrigation.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВОГО И БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДОВ

*Р. В. Якушин\**, *В. А. Колесников*, *Е. С. Бабусенко*, *В. А. Бродский*,  
*И. Н. Соловьева*, *А. В. Перфильева*, *В. А. Головина*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия, \*e-mail: Danchemist@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2017 г.

Разработаны плазмохимические реакторы, реализующие обработку электроразрядной плазмой барьерного разряда жидких сред. Проведено исследование влияния искрового и барьерного разрядов на воду, содержащую вегетативные клетки основных групп микроорганизмов — грамотрицательных и грамположительных бактерий *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Saccharomyces cerevisiae*. Показано снижение концентрации жизнеспособных клеток этих микроорганизмов после обработки суспензий электроразрядной плазмой и подтверждена принципиальная возможность применения метода для обеззараживания воды. Метод является эффективной альтернативой традиционным методам реагентной обработки и позволяет обеззараживать воду, содержащую нежелательные микроорганизмы, до уровня питьевой воды.

*Ключевые слова:* искровой разряд, барьерный разряд, низкотемпературная плазма, обеззараживание воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Содержание микроорганизмов в природных водах определяется характером и происхождением источника или скважины, а также рядом факторов, влияющих на жизнеспособность микроорганизмов — наличием органических веществ и растворенных солей, рН и температурой воды, концентрацией растворенного кислорода [1, 2].

В последние годы все чаще регистрируются вспышки кишечных заболеваний, вызванных потреблением воды, зараженной патогенными микроорганизмами. С водой могут передаваться бактериальные, вирусные и протозойные инфекции (холерный вибрион, сальмонеллы, энтеровирусы, ротавирусы, кишечные амебы, лямблии) [1-3].

Развиваясь в организме человека и животных в вегетативной форме, возбудители инфекций выделяются во внешнюю среду в виде цист, защищенных плотной оболочкой от внешнего агрессивного воздействия. Попадая в водоем в результате сбросов бытовых и сельскохозяйственных стоков, вод с прилегающих территорий в паводковый период и во время

ливневых дождей, они могут длительное время представлять потенциальную опасность [2].

Таким образом, остро встает вопрос выбора как источников водоснабжения, так и методов очистки с учетом высокой жизнеспособности отдельных видов патогенных микроорганизмов в воде, поступающей на водозаборные сооружения.

Известно, что на таких предварительных стадиях подготовки воды, как осветление, отстаивание и фильтрование, удаляется лишь до 90% основных микроорганизмов, что не соответствует санитарно-эпидемиологическим показателям водопроводной и питьевой воды, и требует ее дополнительного обеззараживания [2, 3].

Из наиболее распространенных методов обеззараживания воды, разделяемых на реагентные и безреагентные, применяют окислительную дезинфекцию воды. В качестве окислителей используют хлор и его производные – диоксид хлора, гипохлорит натрия и кальция, а также озон, реже пероксид водорода и перманганат калия [2]. На практике предпочтение отдается хлорированию и озонированию в зависимости от расхода и качества обрабатываемой воды, а также предъявляемых к ней требований.

Реагентные методы имеют ряд известных недостатков, в том числе высокую токсичность окислителей, образование токсичных продуктов неполного окисления.

В настоящее время особое внимание уделяется развитию высокоэффективных окислительных технологий водоподготовки, в которых отсутствует введение в воду химических веществ. К безреагентным относятся методы обработки воды, воздействие в которых осуществляется посредством высокоэнергетических внешних полей – ультрафиолетового и ультразвукового излучения, кавитации и импульсных электрических разрядов различной природы [4].

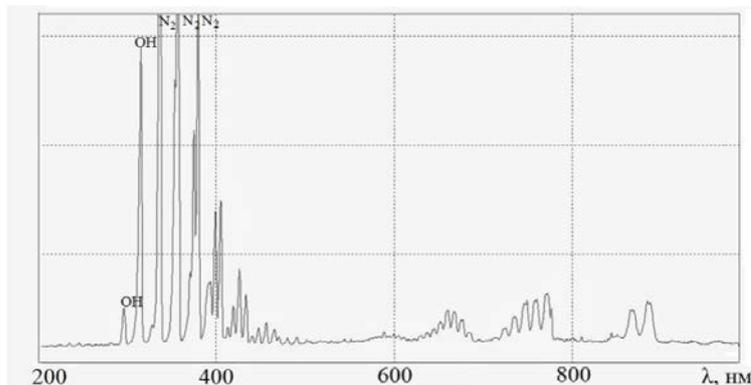
Одним из физико-химических методов, обладающих оптимальным сочетанием факторов для проведения эффективного обеззараживания воды и не требующих введения химических реагентов, является метод электроразрядной обработки воды, где разряд реализуется на границе газовой фазы непосредственно вблизи поверхности жидкости. Разряд возбуждается путем приложения разницы потенциалов на электродные элементы специализированного реактора [5, 6].

Основными окислителями при использовании электроразрядной обработки являются продукты ионизации газовой фазы и диссоциативного распада воды: гидроксил-радикалы, гидропероксид-радикалы и различные формы атомарного кислорода. В результате рекомбинации радикалов возможно образование озона и пероксида водорода.

В опубликованных авторами более ранних работах [4, 7, 9] представлены результаты исследования эффективности электроразрядного окисления ионов металлов переменной валентности и деструкции органических веществ.

Также было установлено, что химическая активность электроразрядной плазмы является результатом комплекса процессов, протекающих при нахождении обрабатываемой жидкости в зоне электрического поля. В электроразрядной плазме искрового и барьерного разрядов протекает ряд взаимодействий, представляющих собой элементарные процессы возбуждения, ионизации молекул и рекомбинации активных заряженных частиц.

На рис. 1 приведен спектр излучения разряда, возбуждаемого в разработанном лабораторном реакторе барьерного разряда. Основное излучение разряда сконцентрировано в спектральном диапазоне от 300 до 500 нм и представлено полосами излучения гидроксильной группы OH, азота N<sub>2</sub>, а также оксида азота NO.



**Рис. 1.** Эмиссионный спектр разряда, возбуждаемого в лабораторном реакторе барьерного разряда.

Ключевое влияние на эффективность введения активных частиц в обрабатываемую жидкость оказывает конструкция реактора электроразрядной обработки.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

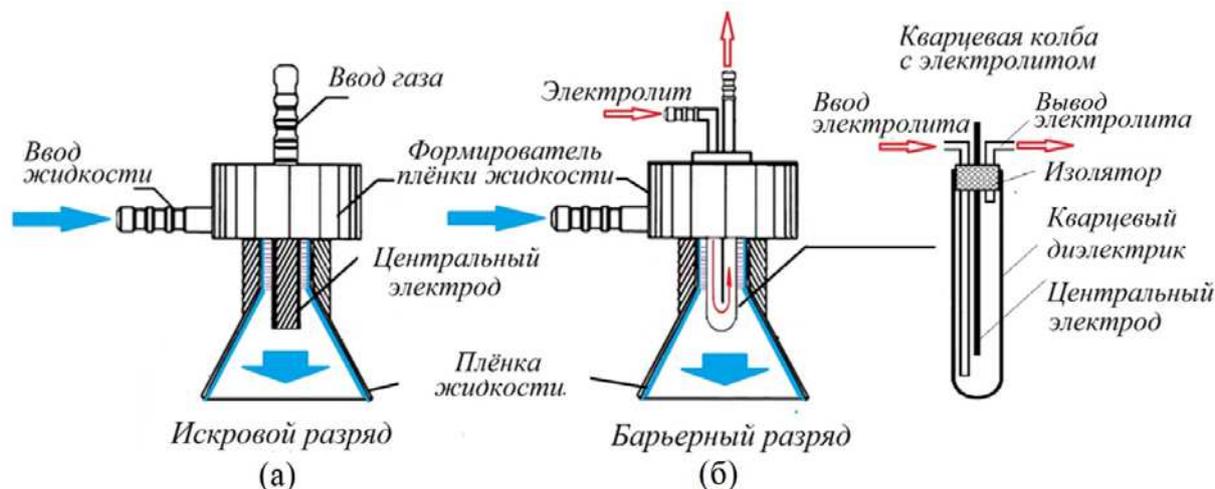
В данной работе приведены результаты исследований, проведенных с использованием лабораторного образца реактора искрового разряда (Патент РФ 2538252), а также разработанных авторами статьи реакторов электроразрядной плазмы, реализующих обработку барьерным разрядом (Патент РФ 161968).

Для поведения исследований была создана стендовая установка электроразрядной обработки жидкости, в состав которой входили следующие основные элементы: плазмохимический реактор, высоковольтный источник тока, насос, накопительные емкости.

Используемые реакторы реализуют воздействие электроразрядной плазмы на тонкую пленку воды, сформированную путем тангенциального ввода жидкости в зону реакции (рис. 2) [8]. Электрические разряды возбуждаются в пространстве между центральным электродом и корпусом реактора. В зависимости от материала, из которого выполнен центральный электрод, возможно возбуждение различных типов электроразрядов – искрового при проводящем электроде (рис. 2 а) и барьерного при диэлектрическом центральном электроде (рис. 2 б) [4, 6, 7]. Искровой разряд позволяет достигать большего энерговклада на единицу объема разряда, но при

этом разряд возникает на небольшом участке поверхности электродов. Барьерные микроразряды возникают одновременно по всей поверхности диэлектрического барьера и, соответственно, электродов, что позволяет обеспечить равномерность обработки жидкости.

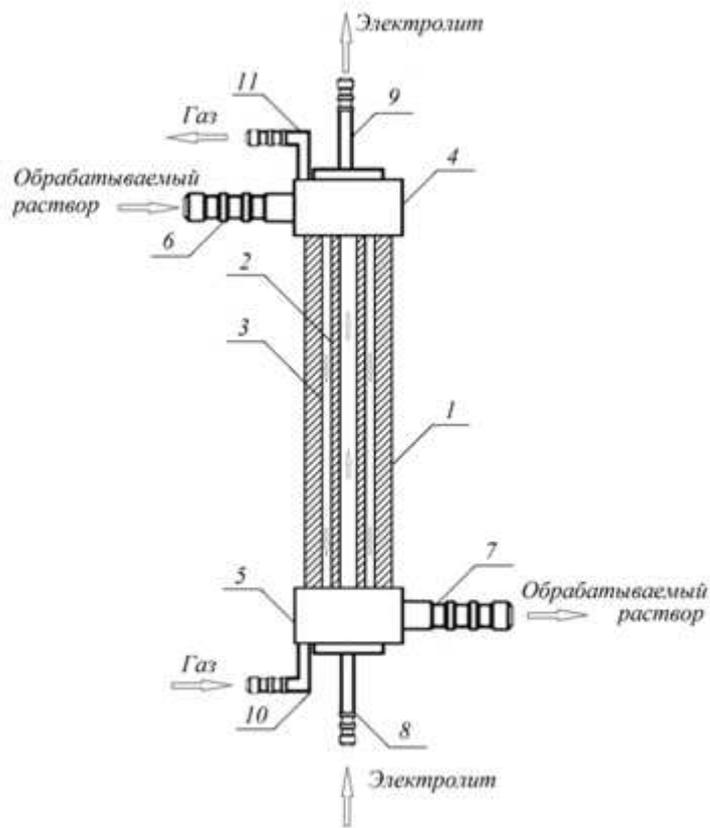
Формирование электрического поля в реакторе обеспечивали за счет подведения напряжения от высоковольтного источника импульсного тока. Частота переменного напряжения на выходе источника тока составляла 45 кГц, амплитуда 6 кВ при возбуждении барьерного разряда и до 2,5 кВ при возбуждении искрового (падение напряжения).



**Рис. 2.** Схема реактора обработки воды: а – лабораторный реактор искрового разряда [8]; б – лабораторный реактор барьерного разряда [7].

В данной работе проводили обработку модельных растворов в разработанных лабораторном (рис. 2б) и стендовом (рис. 3) реакторах барьерного разряда, а также лабораторном реакторе искрового разряда (рис. 2а).

На схеме ректора, приведенной на рис. 3, обозначены направления движения основных потоков. Обрабатываемый раствор поступает в реактор через штуцер ввода обрабатываемой жидкости 6 и попадает в формирователь пленочного потока жидкости 4. Далее тонкая пленка обрабатываемой жидкости 3 стекает по внутренней поверхности корпуса реактора, являющегося внешним электродом 1. Электрический разряд возбуждается между внутренним электродом, покрытым полимерным диэлектриком 2, и поверхностью жидкости 3. Кроме тонкой пленки жидкости межэлектродное пространство заполнено газом (кислород воздуха), подающимся через штуцер ввода газа 10 и выводящимся через штуцер вывода газа 11. С целью отведения тепла из зоны возбуждения разряда внутри металлического электрода с полимерным диэлектрическим покрытием 2 предусмотрен проток охлаждающего электролита, вводимого через штуцер ввода охлаждающего электролита 8 и выводимого через штуцер вывода охлаждающего электролита 9. Обработанная барьерным разрядом жидкость собирается в коллекторе 5 и далее выводится из реактора.

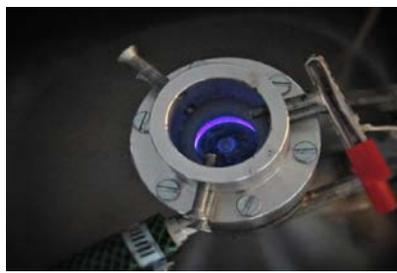


**Рис. 3.** Схема стендового реактора обработки воды барьерным разрядом: 1 – электрод внешний цилиндрический; 2 – электрод внутренний металлический с полимерным диэлектрическим внешним покрытием, заполненный электролитом; 3 – пленка обрабатываемой жидкости; 4 – формирователь пленочного потока жидкости; 5 – коллектор обрабатываемой жидкости; 6 – штуцер ввода обрабатываемой жидкости; 7 – штуцер вывода обработанной жидкости; 8 – штуцер ввода охлаждающего электролита; 9 – штуцер вывода охлаждающего электролита; 10 – штуцер ввода газа; 11 – штуцер вывода газа.

Общий вид применяемых реакторов обработки жидкости искровым и барьерным разрядами представлен на рис. 4.



а



б



в

**Рис. 4.** Реакторы электроразрядной обработки воды: а – лабораторный реактор искрового разряда; б – лабораторный реактор барьерного разряда; в – стендовый реактор барьерного разряда.

В настоящем исследовании в качестве модельных объектов использовали микроорганизмы основных групп – грамотрицательные и грамположительные

вегетативные клетки бактерий *Escherichia coli* (кишечная палочка), *Bacillus subtilis* (сенная палочка) и дрожжевые грибы *Saccharomyces cerevisiae* (предоставлены кафедрой биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева).

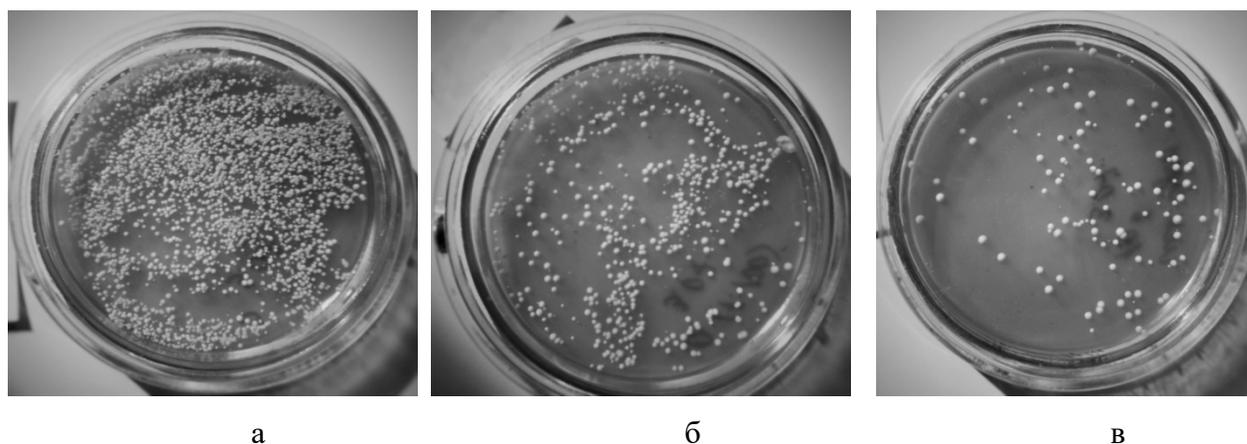
Данные микроорганизмы характеризуются различной устойчивостью к действию реагентных и безреагентных методов. Наиболее устойчивым является *Escherichia coli*, поэтому штамм кишечной палочки используют в качестве санитарно-показательного микроорганизма при оценке эффективности обеззараживания воды тем или иным методом [2].

Показатель индекса колониобразующих единиц (КОЕ) – стандартный показатель, указывающий на число бактерий, образующих колонии в 1 мл, определяли по методу Коха. Проводили высев проб на агаризованные среды и инкубировали в термостате в течение 72 часов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты обеззараживания модельных растворов в разработанных реакторах электроразрядной обработки представлены в табл. 1.

На рис. 5 приведены фотографии выполненных высевок, наглядно демонстрирующих сокращение числа КОЕ (дрожжевых грибов) на 1 см<sup>3</sup> воды, после обработки искровым (рис. 5 б) и барьерным (рис. 5 в) разрядом.



**Рис. 5.** Фотографии чашек Петри с колониями дрожжевых грибов (*S. cerevisiae*): а – высев исходной суспензии; б – высев суспензии после 10 циклов обработки искровым разрядом; в – высев суспензии после 10 циклов обработки барьерным разрядом.

Было определено, что эффективность обеззараживания воды, содержащей санитарно-показательные микроорганизмы в концентрациях, считающихся крайне высокими ( $10^4$ – $10^6$  КОЕ/см<sup>3</sup>), превышает 99%, что дает возможность рассматривать метод электроразрядной обработки в качестве эффективной альтернативы существующим методам реагентной обработки. Однако для дальнейших исследований остается вопрос определения возможностей метода при низких концентрациях микроорганизмов в обрабатываемой воде.

**Таблица 1.** Результаты обработки модельных растворов, содержащих микроорганизмы, в лабораторном реакторе искрового разряда, лабораторном и стендовом реакторах барьерного разряда через 10 циклов

Объект	Исходная концентрация, КОЕ/см <sup>3</sup>	Концентрация после обработки в лабораторном реакторе искрового разряда, КОЕ/см <sup>3</sup>	Концентрация после обработки в лабораторном/стендовом реакторе барьерного разряда, КОЕ/см <sup>3</sup>	СанПиН 2.1.4.1116-02 Общее микробное число*, КОЕ/см <sup>3</sup>
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	5·10 <sup>4</sup>	< 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>
<i>Bacillus subtilis</i>	1·10 <sup>4</sup>	< 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>2</sup>	
<i>Escherichia coli</i>	7·10 <sup>6</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10	

\* Общее микробное число при температуре 22°С.

Совершенствование технологий очистки воды неразрывно связано с ужесточением норм и стандартов, регламентирующих состав и предельные концентрации веществ в очищенной воде.

Результаты исследования дают представление об эффективности метода электроразрядной обработки воды, реализуемого в разработанных реакторах искрового и барьерного разряда, воздействующих на воду в проточном режиме.

Показано, что применение электроразрядной обработки позволяет достигать значения эффективности обеззараживания модельных растворов, регламентированные СанПиН 2.1.4.1116-02 (для питьевой воды).

Эффективность обработки находится в зависимости от времени контакта обрабатываемой жидкости с зоной разряда, что соответствует кратности обработки жидкости в реакторе. Увеличение времени контакта жидкости с зоной разряда может быть достигнуто варьированием технологических характеристик и конструкционных параметров реакторов.

В таблице 2 приведены сравнительные параметры опытно-промышленной установки интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах искровым разрядом, барьерным разрядом и методом озонирования.

**Таблица 2.** Сравнительные параметры опытно-промышленной установки интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах искровым разрядом, барьерным разрядом и методом озонирования

Параметр	Искровой разряд	Барьерный разряд	Озонирование
Скорость обработки, м <sup>3</sup> /ч	0,6-2	0,6-2	1-10
Удельная мощность, кВт·ч/м <sup>3</sup>	до 2,0	до 0,1	2-8
Себестоимость руб/1 м <sup>3</sup> , (по тарифам на 2015 г.)	10-15	1-5	10-40

Таким образом, плазменная обработка интенсифицирует окислительно-восстановительные процессы в системах, содержащих ионы металлов переменной валентности, органические и биологические объекты, что может быть полезным при решении комплексных задач очистки воды и в конкретных производственных целях. Энергоэффективность, экологическая безопасность, многофакторность воздействия и высокие скорости протекания процессов способны обеспечить высокий уровень конкурентной способности данного метода водоочистки, однако его эффективное использование требует понимания механизмов протекающих реакций и оптимизации конструктивных решений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» ГК № 14.577.21.0174 уникальный идентификатор RFMEFI57715X0174.*

#### Список литературы:

1. Рахманин Ю.А. // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2009. № 1 (15). С. 86.
2. Кузубова Л.И., Кобрин В.Н. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналит. обзор / СО РАН, ГННТБ, НИОХ. Новосибирск, Сер. «Экология». Вып. 42. 1996. 132 с.
3. Белинский В.В., Божко И.В., Чарный Д.В. // Технич. электродинамика. 2010. № 3. С. 21.
4. Yakushin R.V., Kolesnikov V.A., Brodskiy V.A., Ofitserov E.N., Chistolinov A.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 8. P. 1338.
5. Shutov D.A., Smirnov S.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2015. V. 35. No. 4. P. 639.
6. Dors M., Metel E., Mizeraczyk J., Marotta E. // Int. Journal Plasma Environ. Sci. Technol. 2008. V. 2. No. 1. С. 34.
7. Патент РФ 161968, 2016.
8. Патент РФ 2538252, 2015.
9. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Чистוליнов А.В., Певгов В.Г. // Вода: химия и экология. 2014. № 3 (69). С. 89.

# PROSPECTS OF WATER DISINFECTION BY MEANS OF SPARK AND BARRIER DISCHARGES

*R. V. Yakushin\**, *E. S. Babusenko*, *V. A. Kolesnikov*, *V. A. Brodsky*,  
*I. N. Solov'eva*, *A. V. Perfil'eva* and *V. A. Golovina*

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,  
\*e-mail: Danchemist@yandex.ru

Received March 19, 2017

**Abstract** – Plasma-chemical devices of electric discharge treatment of water were developed. The paper presents the results of studying the influence of spark and barrier discharges on water containing vegetative cells of the main groups of microorganisms – gram-negative and gram-positive bacteria *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Saccharomyces cerevisiae*. A decrease in the concentration of viable cells of these microorganisms after the treatment of suspensions by electric discharge plasma was demonstrated, thus confirming a principle possibility of using the method for disinfecting water. The method can be an effective alternative to traditional methods of water treatment with the use of reagents, and it also allows disinfecting water containing unwanted microorganisms, up to the level of drinking water.

*Keywords:* spark discharge, barrier discharge, low-temperature plasma, water disinfection.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДА ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА С ЦЕЛЬЮ ЛИКВИДАЦИИ НАКОПЛЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА

*М. В. Константиновская*<sup>1\*</sup>, *В. С. Григорьев*<sup>2</sup>, *В. В. Олискевич*<sup>3</sup>,  
*Е. Г. Раевская*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Общество с ограниченной ответственностью «ЭКОЭНЕРГОТЕХ», Москва, Россия  
\*e-mail: 1117731@mail.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

<sup>3</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий», Саратов, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11.04.2017 г.

Предложен перспективный способ очистки химически загрязненной почвы на месте загрязнения (*in situ*) без выемки грунта на основе СВЧ-технологии. Рассмотрено воздействие электромагнитного поля СВЧ-диапазона на образцы почвы (песок), загрязненные остатками представителей фосфорсодержащих пестицидов, нефтепродуктов (керосин), аварийно химически опасных веществ (акрилонитрил). Способ очистки грунта осуществляется путем воздействия на зараженную почву электромагнитным полем с частотой 2450 МГц, производимым генератором (магнетрон М-104) с потребляемой мощностью 0,6 кВт. Установлено влияние влажности почвы и введения неорганических и органических добавок на эффективность обезвреживания почвы.

*Ключевые слова:* химически загрязненный грунт, СВЧ-поле, эффективность обезвреживания, лабораторная СВЧ-установка, технология обезвреживания грунта, микроволновое воздействие.

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросы разработки технологических решений по обезвреживанию территорий, загрязненных опасными химическими веществами, актуальны для многих регионов России [1, 2]. Но реабилитация загрязненных территорий является проблемой не только России, она остро стоит во всем мире [3]. Активно выполняются исследования по выявлению и инвентаризации зон техногенного загрязнения, осуществляются разработки технологий их очистки и ремедиации (восстановления). В зависимости от природы метода способы очистки почвы от загрязнений можно разделить на физические, химические, физико-химические и биохимические [4-11].

В то же время способы и технологии обезвреживания загрязненных почв часто рассматривают с позиции их места (способа) применения. Множество проведенных исследований посвящено изысканию эффективных технологий очистки почвы от техногенных загрязнений *in situ* (переработка грунта на месте) и *ex situ* (вывоз и последующая переработка).

Ликвидация загрязнений путем извлечения и последующей обработки почвогрунтов на стационарных установках является нецелесообразной ввиду отсутствия надежных технологий извлечения загрязненного грунта, исключаящих сопутствующее загрязнение окружающей среды, возможности образования значительного количества опасных отходов (в том числе, при операциях извлечения, перевозки и переработки загрязненных почвогрунтов). Дополнительными факторами, ограничивающими выбор возможных вариантов обезвреживания опасных (часто токсичных) химических веществ, являются широкая номенклатура загрязняющих веществ и продуктов их деструкции, различное их распределение в почвенном слое (поверхностное и глубинное), различие сорбирующих свойств разнородных почв (песок, торф, чернозем, глины и др.), необходимость приведения загрязненных территорий в соответствие с санитарно-гигиеническими и природоохранными требованиями.

Замена загрязненного грунта не всегда может быть осуществлена в силу экономических, технологических и экологических проблем. Кроме того, этот технологический процесс не получает комплексного экологического решения, поскольку захоронение в другом месте связано с решением определенного объема природоохранных мероприятий. Более прогрессивным методом является очистка и санация загрязненного грунта непосредственно на загрязненной территории без его замены. Известен ряд технологий обезвреживания грунта без его изъятия:

- нейтрализация токсичных веществ, содержащихся в грунтовом массиве, с помощью химически активных веществ;
- вентиляция загрязненного грунта и удаление летучих веществ с помощью вакуумных скважин;
- вентиляция отвалов загрязненного грунта с предварительно внесенными микроорганизмами-деструкторами опасного химического загрязнения.

В любом случае при реализации определенного метода учитывается природа и глубина загрязнения, уровень загрязненности, тип почв и др.

Существуют химические технологии связывания токсичных веществ в нерастворимые и нетоксичные соединения. Однако часто технологическая схема такой обработки включает выемку грунта, смешение с химическим реагентом в грунтово-смесительной машине, контроль качества очистки, возврат обезвреженного грунта на прежнее место или вывоз в другое место складирования.

Микробиологический метод санации загрязненной территории также требует специальной ее подготовки, дозирования питательных веществ и специфических микроорганизмов. На эффективность этого процесса влияют такие факторы, как температура окружающего воздуха, влажность грунта,

режим вентиляции воздуха (воздухообмен). Практический опыт применения такого метода показывает, что для обеспечения очистки на уровне 75-80% требуется около 5 месяцев.

Проведенный анализ литературы показал, что наиболее перспективным и лишенным перечисленных выше недостатков других методов очистки химически зараженного грунта, может быть *in situ* метод очистки на основе СВЧ-технологии.

Развитие СВЧ-энергетики стимулировало исследования по применению электромагнитных полей для решения широкого круга экологических проблем, в частности, для обработки почвы, зараженной остатками токсичных веществ [12, 13], пиролитического обезвреживания медицинских отходов [14], дезинфекции защищенного грунта теплиц [15], очистки нефтезагрязненных почв с помощью микроволнового излучения и интенсификации химических процессов [16], переработки углеводородсодержащих отходов нефтехимических производств [17], термического разложения отравляющих веществ непосредственно в снарядах [18], нагрева зерна, сушки древесины и других объектов в микроволновом поле [19, 20], разработке СВЧ-установок тепловой обработки осадков сточных вод [21] и другие [22-24].

Настоящие исследования посвящены исследованию физико-химических процессов и разработке технологии обезвреживания техногенно загрязненных почв с помощью микроволнового воздействия токов СВЧ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и методы

В качестве тест-объекта для проведения экспериментальных исследований по обезвреживанию почвы в СВЧ-поле выбран песок кварцевый небогатенный Раменского горнообогатительного комбината по ГОСТ 22551-77, лишенный посторонних включений и органического материала. Слабогумусированные песчаные почвы обеспечивают максимальную миграцию веществ в сопредельные среды. Кроме того, песок имеет более низкие электрофизические свойства по сравнению с другими типами почв, что важно при оценке эффективности его очистки от токсичных химических веществ (ТХВ) методом СВЧ-воздействия.

Влажность проб почвы определяли стандартным гравиметрическим методом [25].

Загрязняющие вещества, используемые в работе:

– керосин по ГОСТ 1585-99, как представитель продуктов перегонки нефти;

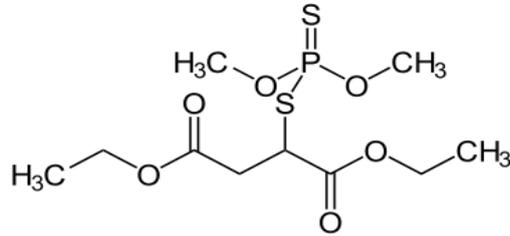
– нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил, цианистый винил), по ГОСТ 11097-86, как представитель аварийно химически опасных веществ (АХОВ);

– фосфорорганические пестициды: карбофос (малатион, малатон) – О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксиэтил)дитиофосфат; метафос (метилпаратион, вофатокс) – О,О-диметил-О-(4-нитрофенил)тиофосфат; тиофос (паратион,

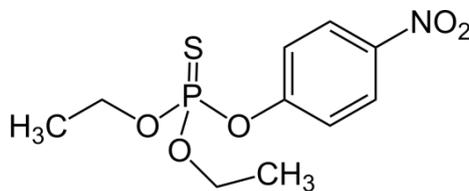
препарат НИУИФ-100, диэтилмононитрофенилтиофосфат) - O,O-диэтил-O-(4-нитрофенил)тиофосфат;

– модельное соединение, используемое в качестве сырья в производстве пестицидов – триэтилфосфат.

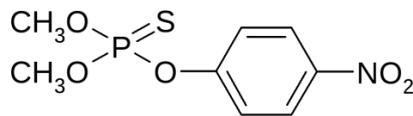
Химическая структура использованных в данном исследовании пестицидов и триэтилфосфата приведена на рисунке 1.



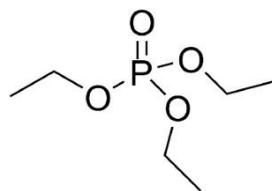
**Карбофос**



**Тиофос**



**Метафос**



**Триэтилфосфат**

**Рис. 1.** Химическая структура исследуемых пестицидов и триэтилфосфата.

Качественный и количественный анализ почв выполняли согласно методикам [26]. Для определения присутствия хлорорганических пестицидов проводили экстракцию пробы смесью гексана и ацетона (4 : 1). Количественное определение выполняли методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов на хроматографе «Кристалл 2000 М». Аналитические исследования были выполнены с использованием

государственных стандартных образцов, приобретенных в ассоциации «Экоаналитика».

### **Функциональная схема лабораторной стационарной СВЧ установки по обеззараживанию почвы**

По функциональному признаку лабораторная стационарная установка по обеззараживанию почвы состоит из следующих узлов.

1. Узел генерации СВЧ-энергии для создания сверхвысокочастотного электромагнитного поля представляет собой электронную схему, основой которой является генератор СВЧ поля - магнетрон М-104. Выходная мощность генератора 600 Вт, электромагнитная частота поля 2450 МГц. Реакционный блок представляет собой герметично замкнутую металлическую камеру - резонатор.

2. Узел термообработки образцов почвы сверхвысокочастотным полем представляет собой кварцевую кювету с крышкой, которая снабжена газоотводной трубкой и отверстием для ввода гильзы термопары.

3. Узел газоотводящей системы предназначен для вывода из зоны реакции газов, образующихся при термообработке зараженного грунта.

4. Система улавливания и концентрирования химических веществ, образующихся в результате термообработки зараженного грунта, представляет собой поглотительную склянку с барботером, заполненную соответствующим растворителем для улавливания химических веществ из отходящих реакционных газов. Поглотительный раствор анализируется на содержание химических веществ, выделяющихся в результате термической обработки грунта.

7. Система создания разряжения во всех рабочих узлах СВЧ-установки представляет собой водоструйный или вакуумный насос, обеспечивающий рабочее разряжение 50-150 мм водяного столба.

8. Система замера температуры в зоне реакции и передачи сигнала на регистрирующие приборы. Для замера температуры используется хромель-копелевая термопара.

9. Система регистрации температуры термообрабатываемой зараженной почвы представляет собой милливольтметр, шкала которого предварительно отградуирована в градусах по Цельсию. При снятии кинетических кривых может быть использован прибор для автоматической записи значений температуры.

### **Методика проведения эксперимента**

Навеску песка, предварительно очищенного, промытого и прокаленного, помещают в круглодонную колбу, вносят при постоянном перемешивании электромотором по каплям расчетное количество загрязняющего вещества и продолжают перемешивание еще в течение 30 мин.

Полученные образцы с заданной степенью загрязнения переносят в кварцевую кювету цилиндрической формы ( $d = 100$  мм и  $h = 55$  мм),

взвешивают на технических весах и помещают в рабочую камеру СВЧ-установки. На кварцевую кювету сверху устанавливают кварцевую крышку, соединенную с газоотводной трубкой, которая выводится из рабочей камеры через стенку микроволновой печи. Конец газоотводной трубки соединяют с патрубком системы улавливания и нейтрализации загрязнителя, через которые в кварцевой кювете создается рабочее разрежение (50-150 мм вод. ст.). Система улавливания представляет собой ряд последовательно захлажденных ловушек (до 0°C – мокрый лед, до -15°C – лед с поваренной солью и -72°C – твердая углекислота в хлороформе), где происходит конденсация паров веществ, извлеченных из почвы.

Несконденсированные газы проходят колонку с активированным углем и выбрасываются в систему вытяжки.

В отверстие крышки реакционной кюветы устанавливается гильза, в которую вводится хромель-копелевая термопара, позволяющая вести непрерывный замер температуры внутренней части образца в ходе эксперимента. Полученная при этом термограмма позволяет судить о времени очистки и производительности СВЧ-метода в заданных условиях.

Кроме того, использовались свойства неравномерности распределения электромагнитного поля в рабочей камере, обнаруженные нами при конструировании СВЧ-установки. Помещая испытываемые образцы в различные места рабочей камеры, варьировали напряженность электромагнитного поля сверхвысокой частоты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

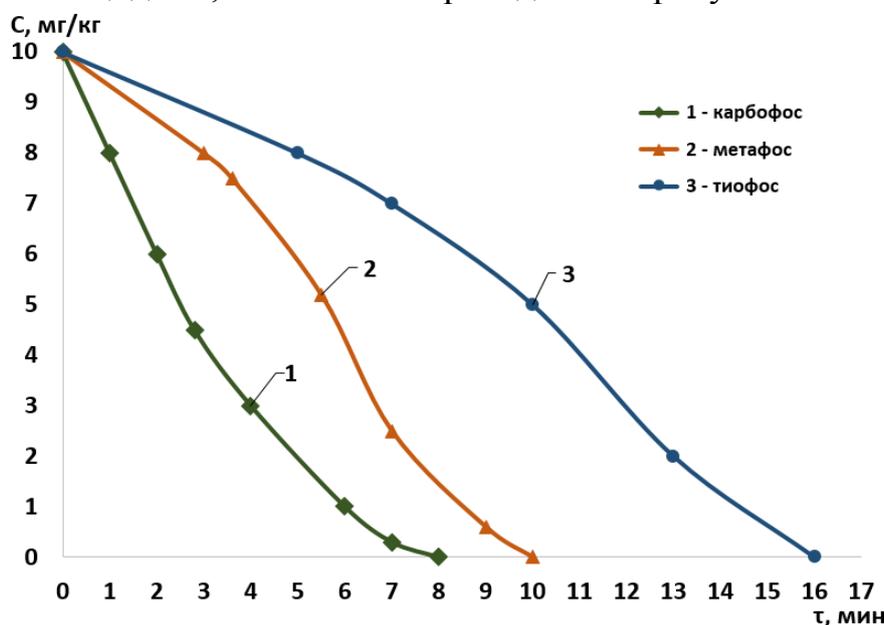
### **Химические превращения фосфорорганических пестицидов в почве при СВЧ-облучении**

Учитывая различные физико-химические свойства токсичных химических веществ (ТХВ), их термическую и гидролитическую устойчивость, представлялось целесообразным изучение процессов обезвреживания почвы и факторов, определяющих эффективность очистки с целью поиска методов ее повышения.

Изучение путей протекания химических реакций обезвреживания ТХВ при СВЧ-облучении проводилось на представителях фосфоорганических пестицидов: карбофос, метафос, тиофос. Поскольку уровень загрязнения почв пестицидами зависит от свойств и нормы расхода пестицидов, свойств и типа грунта, метеоусловий и других факторов, а также учитывая разрозненные и скудные литературные сведения о их содержании в поверхностном слое почвы глубиной до 30 см (от 0,01 мг/кг до 3-5 мг/кг), исходная плотность загрязнения в экспериментах с пестицидами была принята 10 мг/кг. Выбор этих пестицидов в качестве модельных веществ был сделан по нескольким причинам. Во-первых, эти пестициды получили наибольшее распространение для применения как в нашей стране, так и за рубежом. Во-вторых, существуют многочисленные способы идентификации и количественного определения веществ этого класса с помощью физико-химических и аналитических методов. В-третьих, при

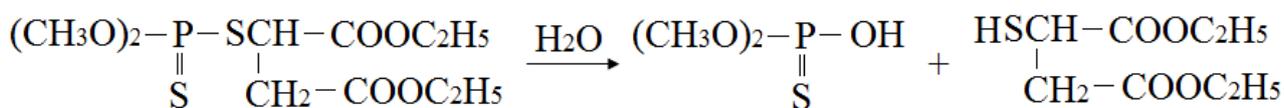
нахождении общих закономерностей протеканий химических превращений в этом классе веществ эти закономерности могут учитываться при анализе возможных реакций разложения других типов ТХВ.

Кинетические кривые обезвреживания почвы (песок 20%-й влажности), зараженной пестицидами, в поле СВЧ приведены на рисунке 2.



**Рис. 2.** Кинетические кривые обезвреживания почвы, загрязненной пестицидами, на СВЧ-установке.

Видно, что время полного удаления карбофоса из почвы составляет 8 минут (кривая 1), т.е. метод СВЧ-облучения достаточно эффективен для разложения карбофоса. Уже через 2 минуты наряду с исходным веществом были идентифицированы два других соединения: О,О-диметилтиофосфорная кислота и отщепленный меркаптан, что свидетельствует о прохождении реакции разложения карбофоса под воздействием влаги, содержащейся в почве.



Через 4 минуты, кроме исходного карбофоса (в количестве 30%), были обнаружены: О,О-диметилтиофосфорная кислота (18%), О,О-диметилфосфорная кислота (24%) и небольшое количество О-метилфосфорной кислоты (8%). После облучения в течение 7 минут содержание карбофоса в пробах уменьшилось до 3%, а содержание кислых фосфатов возросло до 95-97%. Через 8 минут в пробах были найдены в основном фосфорная кислота и небольшое количество О-метилфосфата. Таким образом, было показано, что в основе разложения карбофоса при обезвреживании почвы под воздействием СВЧ-облучения лежит реакция гидролитического отщепления тиоэфирной группы, которая придает токсичность всей молекуле.

Кинетическая кривая обезвреживания песка, зараженного тиофосом, также приведена на рис. 2 (кривая 3). Известно, что токсические свойства молекуле этого вещества придает *n*-нитрофенильная группа. После 8 минут облучения в поле СВЧ в продуктах реакции были обнаружены *O,O*-диэтилфосфат (10%), *n*-нитрофенол (4-5%). Спустя 10 минут отмечалось накопление *O,O*-диэтилфосфата (60%) и других продуктов гидролиза образовавшихся промежуточных соединений тиофоса. После облучения в течение 16 минут в образцах почвы тиофос не обнаруживался.

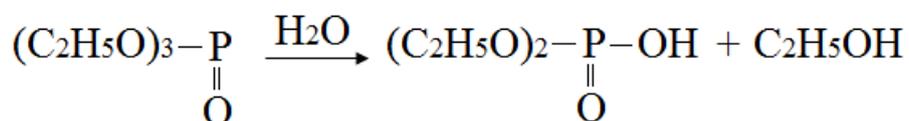
Метафос является аналогом тиофоса: замена в молекуле этокси групп на метокси группы должна привести к ослаблению связи фосфор-кислород эфирной группы. Поэтому вероятен конкурентный отрыв метокси групп параллельно или даже раньше *n*-нитрофенильной группы. Действительно, кроме продуктов, аналогичных представленным выше для тиофоса, в случае метафоса были обнаружены кислые эфиры *O*-метил-*O-n*-нитрофенилтиофосфата и *O*-метил-*O-n*-нитрофенилфосфата, образующиеся в результате гидролитического разложения метафоса. Общая скорость обеззараживания почвы в случае метафоса была гораздо выше, чем у тиофоса. Полное разложение метафоса в образцах песка наблюдалось при 10 минутной выдержке в поле СВЧ.

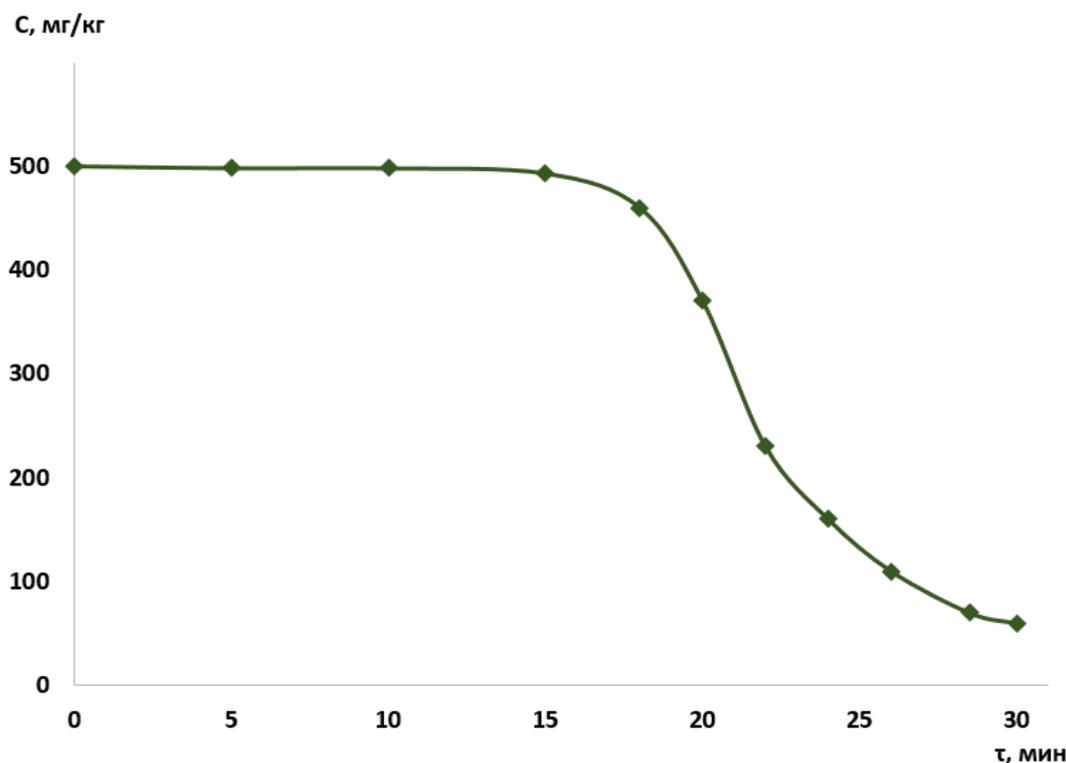
#### **Кинетические исследования скорости обеззараживания почвы**

Как показали проведенные исследования по изучению химических процессов, протекающих при СВЧ-облучении грунтов, зараженных фосфорорганическими пестицидами, несмотря на различия в строении молекул этих веществ и различное время полной детоксикации образцов почвы, общей закономерностью является превалирующее протекание реакций гидролитического расщепления под действием влаги, находящейся в почве.

Представляло интерес провести кинетические исследования скорости обеззараживания почвы на модельном веществе того же класса – триэтилфосфате. При его выборе исходили из того, что основные показатели триэтилфосфата (температура кипения, упругость паров, гидролитическая устойчивость, термическая стойкость) превышают эти же показатели у большинства токсичных химических соединений. В связи с этим результаты, полученные при кинетических исследованиях поведения триэтилфосфата в СВЧ-поле, с достаточной степенью достоверности могут быть перенесены на поведение в микроволновом поле других токсичных химических веществ.

С целью определения порядка и константы скорости реакции обезвреживания грунта, содержащего триэтилфосфат, была снята кинетическая кривая разложения этого соединения в СВЧ-поле (рис. 3). Исходная плотность заражения составляла 500 мг/кг. Следует учесть, что возможен медленный гидролиз одной из алкоксильных групп триэтилфосфата:





**Рис. 3.** Кинетическая кривая обезвреживания почвы, содержащей триэтилфосфат, на СВЧ-установке.

Для обработки полученных результатов (таблица 1) использовали уравнения формальной кинетики.

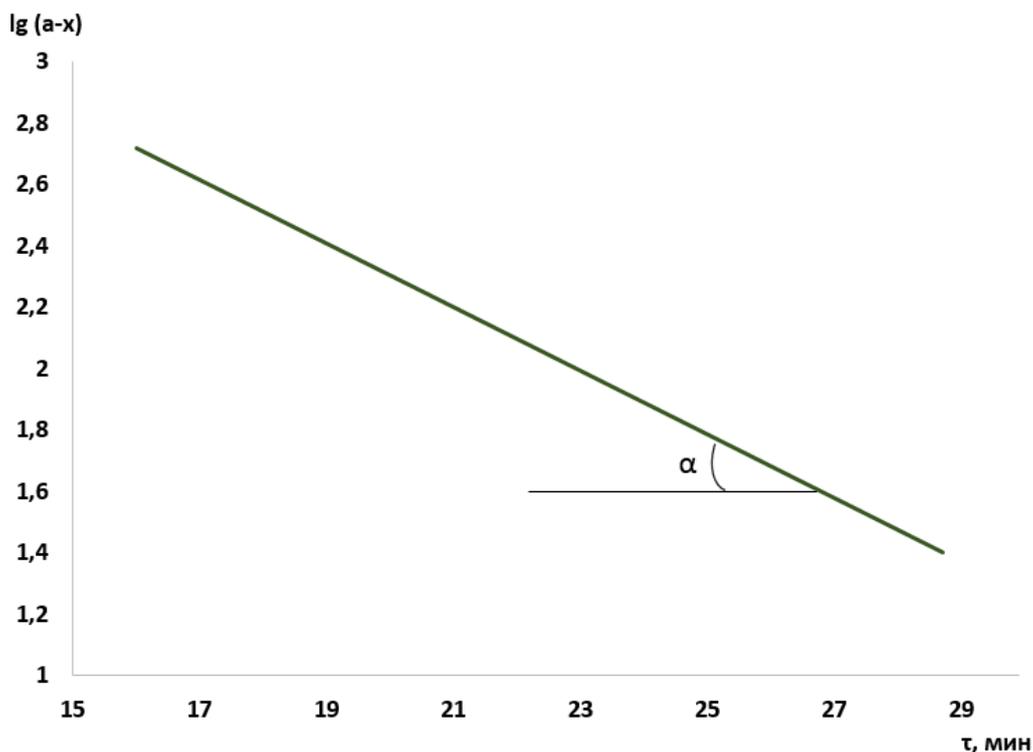
**Таблица 1.** Кинетические данные разложения триэтилфосфата в СВЧ-поле

τ, мин	18	20	22	24	26	28
(a - x)	500	360	250	175	125	100
lg (a - x)	2,70	2,56	2,39	2,20	2,09	2,00
a – начальная концентрация триэтилфосфата; x – уменьшение концентрации триэтилфосфата за время τ; (a - x) – концентрация триэтилфосфата в момент времени τ						

Построенная зависимость lg(a - x) от τ (рис. 4) имеет линейный характер, что указывает на первый порядок реакции обезвреживания триэтилфосфата, а кинетическое уравнение можно записать в виде:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a - x},$$

где k – константа скорости реакции обезвреживания.



**Рис. 4.** Полулогарифмическая зависимость обезвреживания триэтилфосфата на СВЧ-установке.

Из полученных данных можно вычислить:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{k}{2,303} = -1,39 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1},$$

откуда получается  $k = 0,032 \text{ мин}^{-1}$ , а время полупревращения триэтилфосфата в данных условиях вычисляется по формуле:

$$\tau_{0,5} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,032} = 21,7 \text{ мин.}$$

Полученные данные еще раз подтверждают важную роль влаги в процессе обезвреживания почвы в приведенных условиях (уравнение первого порядка подразумевает ее избыток).

#### **Факторы, определяющие эффективность обезвреживания токсичных химических веществ (ТХВ) в СВЧ-поле, и методы повышения эффективности**

В ходе обезвреживания грунта от ТХВ в основном протекают следующие процессы:

- 1) испарение и возгонка веществ при нагреве в поле СВЧ;
- 2) гидролиз веществ под действием влаги почвы;

3) термическая деструкция веществ с последующим испарением, возгонкой или десорбцией продуктов разложения.

Удельный вес каждого из них и эффективность обезвреживания в целом в значительной мере зависит от скорости подвода энергии и количества тепла, поглощаемого зараженным грунтом.

Количество тепла, выделяемого в единице объема грунта  $Q_v$  (вт/см<sup>2</sup>) при СВЧ-облучении, выражается формулой:

$$Q_v = 0,555 \cdot E^2 \cdot \vartheta \cdot \varepsilon \cdot tg\delta,$$

где  $E$  – напряженность внешнего электрического поля, в/см;  $\vartheta$  – частота поля, Гц;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость почвы;  $tg\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь.

Как видно из приведенной формулы, для увеличения эффективности нагрева желательно увеличивать напряженность электрического поля ( $E$ ). Однако при большой напряженности поля возможен электрический пробой и выход СВЧ-установки из строя.

Другим путем увеличения эффективности нагрева служит увеличение частоты электромагнитного поля ( $\vartheta$ ). Значения частоты микроволнового излучения лежат в диапазоне 300-300000 МГц. В промышленности и для научных исследований используют четыре частоты: 915, 2450, 5800 и 22125 МГц. Из этих частот наиболее часто используется частота 2450 МГц и именно на этой частоте работает созданная лабораторная установка по термообработке грунтов, зараженных ТХВ.

Одним из условий равномерного повышения температуры во всем объеме грунта является превышение глубины проникновения электромагнитных волн в почву над ее толщиной:

$$d = \frac{1,5 \cdot 10^{10}}{\pi \cdot \vartheta \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot tg\delta},$$

где  $d$  – глубина распространения СВЧ-поля, см.

Электрофизические свойства увлажненного грунта хорошо согласуются с применяемыми СВ-частотами. Так, на частоте 2450 МГц глубина проникновения для грунта составляет 70 см.

При прохождении микроволнового излучения через почву энергия поглощается в соответствии с коэффициентом диэлектрических потерь ( $k$ ):

$$k = \varepsilon \cdot tg\delta.$$

Обычно потери микроволновой энергии в образцах происходят по двум механизмам: ионной проводимости и дипольного вращения.

Ионная проводимость обусловлена электрофоретической миграцией ионов в растворе при наложении электромагнитного поля. Следует учитывать, что все ионы, присутствующие в образце грунта, вносят вклад в проводимость, а вклад конкретных частиц определяется их относительным содержанием и подвижностью в данной среде. Потери, связанные с перемещением ионов, зависят от размера, заряда и удельной электропроводности растворенных в почвенной влаге ионов.

Вращательное движение диполей (которыми являются молекулы воды, содержащиеся в почве) возникает благодаря тому, что в электрическом поле молекулы воды, имеющие постоянный или наведенный дипольный момент, приобретают определенную ориентацию. С увеличением интенсивности электрического поля, обусловленного микроволновым излучением, происходит ориентация поляризованных молекул. При частоте 2450 МГц ориентация молекул и возвращение в беспорядочное состояние (с выделением тепловой энергии) происходит  $4,9 \cdot 10^9$  раз в секунду, что приводит к очень быстрому нагреву исследуемой пробы.

Результаты экспериментальных исследований по определению вклада рассмотренных выше факторов (влажность, наличие солей) в эффективность нагрева почвы представлены на рисунке 5.

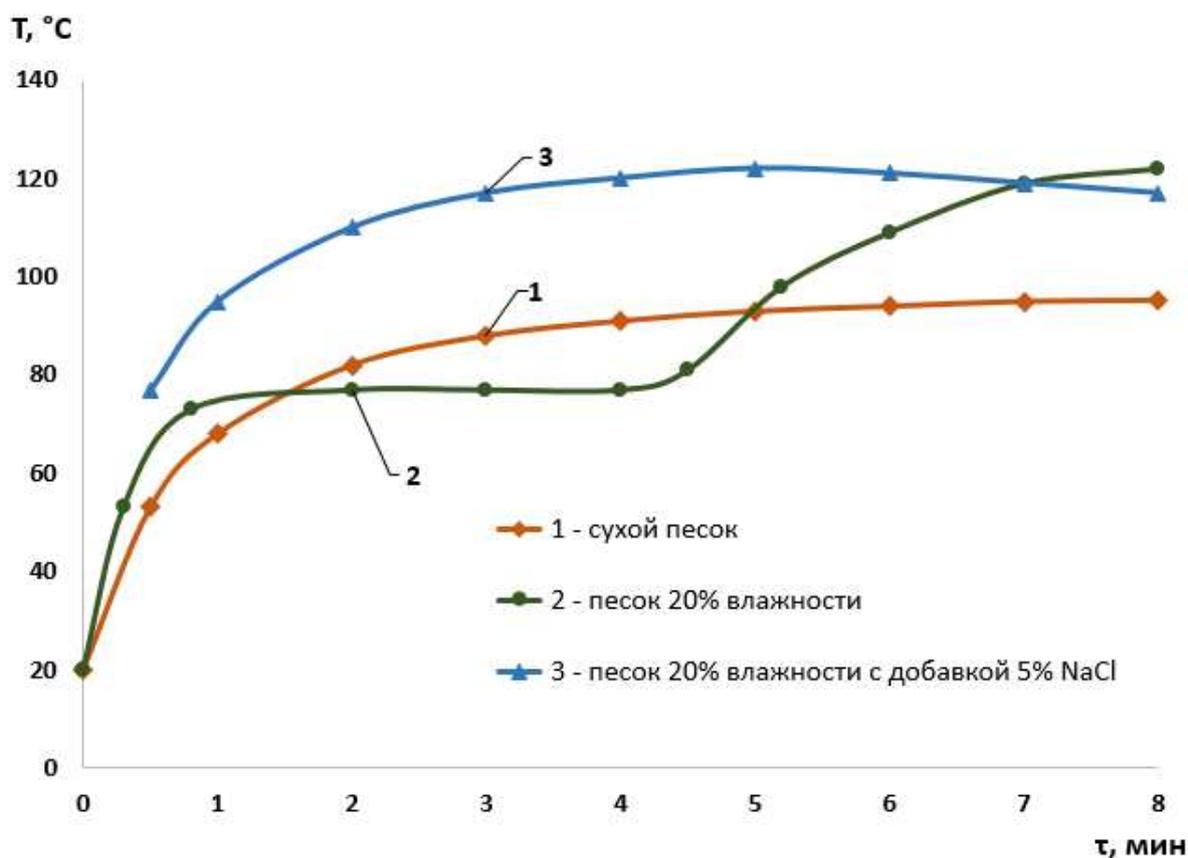


Рис. 5. Термограммы СВЧ-нагрева грунта различного типа.

Видно, что характер кривых нагрева образцов песка различен. Если при СВЧ-облучении воздушно-сухого песка (кривая 1) наблюдается постепенный нагрев почвы с выходом на плато при достижении температуры порядка  $100^{\circ}\text{C}$ , то для увлажненного песка, содержащего 20% воды, отмечается более сложный характер нагрева (кривая 2). При нагреве влажной почвы токами СВЧ характерно первоначально (1-1,5 мин) равномерное, более интенсивное выделение тепла во всем объеме влажного материала за счет превращения электрической энергии в тепло. Затем вследствие теплообмена с окружающей средой создается поле температур, вызывающее испарение содержащейся в почве влаги (участок постоянной температуры порядка  $80^{\circ}\text{C}$ ) и соответственно

образование поля влагосодержания. В свою очередь, поля температур и влагосодержания влияют на интенсивность тепловыделения электрического поля, что в итоге приводит к дальнейшему протеканию процесса нагрева. Начиная с 6-7 мин, температура почвы возрастает, достигая значений 120-125°C.

Как уже отмечалось, на степень нагрева пробы и перенос влаги влияет также электродиффузия. Добавка легко переходящей в ионное состояние соли NaCl (кривая 3) вдвое сокращает время достижения максимальной температуры. Начиная с 3-ей минуты после СВЧ-облучения, температура почвы составляет 120-125°C. В данном случае общий поток влаги ( $\gamma$ ) образца грунта при сушке СВЧ включает потоки под действием градиентов влагосодержания, температуры, давления и термодинамической силы:

$$\gamma = -a_m^u \rho_o \nabla U - a_m^t \rho_o \nabla T - a_m^p \rho_o \nabla P - a_m^e \rho_o E,$$

где  $a_m^u, a_m^t, a_m^p, a_m^e$  – соответственно коэффициент диффузии, термодиффузии, бародиффузии и электродиффузии влажных материалов почвы;  $\rho_o$  – плотность диффундируемой массы;  $\nabla U, \nabla T, \nabla P, E$  – соответственно градиенты влагосодержания, температуры, давления, термодинамической силы.

Обобщая приведенные выше материалы, еще раз подчеркнем основные факторы, влияющие на эффективность обезвреживания почвы методом СВЧ-облучения и возможность ее регулирования теми или иными параметрами при разработке оптимальных режимов обезвреживания ТХВ.

Для разработанной лабораторной установки напряженность и частота СВЧ-поля являются постоянными величинами. Тип почвы (песок, глина, чернозем и др.), а также природу ТХВ (с присущими им физико-химическими свойствами), также можно в данном случае считать вполне конкретными, безусловно имея ввиду изменения ряда показателей при переходе к иному типу почв или загрязняющих веществ. Коэффициент диэлектрических потерь почвы зависит от ее влажности, наличия в ней химических добавок, улучшающих ее электрофизические свойства (в частности, показатель диэлектрической проницаемости). Эти показатели поддаются варьированию при постановке опытов, а также при практической реализации метода СВЧ-облучения местности, зараженной ТХВ.

Например, можно рекомендовать проводить обезвреживание грунта с помощью токов СВЧ после дождя, когда сохраняется повышенная влажность почвы, или рассмотреть возможность внесения в почву безвредных в экологическом отношении химических соединений. Поскольку последнее предложение вносит определенные трудности в реализацию метода СВЧ-облучения, им целесообразно воспользоваться лишь на ограниченных участках местности, зараженных наиболее стойкими ТХВ.

Помимо влияния влажности и наличия ионов, определенный вклад в эффективность СВЧ нагрева вносит и поляризуемость самого загрязнителя (пестицида). В этой связи целесообразно было проверить, сохраняется ли эта

закономерность при очистке почвы, загрязненной неполярными веществами, например, нефтепродуктами. При выборе керосина в качестве одного из представителей широкого спектра группы топлив, учитывали его гидрофобность и химический состав, обеспечивающий неполярность. Он не смешивается с водой, но обладает высокой проникающей способностью в поры и трещины различных материалов, в том числе и различных видов грунтов. Вследствие высокой адгезии и смачивающей способности, будет происходить снижение скорости десорбции этого загрязнителя из зараженной почвы.

### **Исследования эффективности очистки в СВЧ-поле грунта, загрязненного нефтепродуктами**

Экспериментальные данные по очистке песка с исходным содержанием керосина 50 г/кг в зависимости от влагосодержания грунта приведены в таблице 2.

Проведенная серия опытов показала неэффективность использования энергии СВЧ-поля при очистке сухого песка, загрязненного продуктами перегонки нефти. В системе улавливания после 20 минут эксперимента было обнаружено только 3,5% от всего количества керосина, распределенного в образце. При влагосодержании 7%, т.е. при 50%-ном содержании влаги от полной влагоемкости образца песка, максимальный подъем температуры достигал 83°C.

**Таблица 2.** Эффективность очистки песка от керосина в поле СВЧ

Влагосодержание песка, %	Максимальная температура нагрева, °С	Степень очистки, %
0,01 (воздушно-сухой)	70	3,5
7	83	21
10	95	35
20	110	43
22	110	43

Примечание: время обработки 20 минут

Использование в опытах 10% и 20%-ного увлажнения свидетельствует о прямой зависимости степени очистки от количества содержащейся влаги. При внесении воды в количестве 20% степень очистки достигала 43%. Дальнейшее увлажнение не приводило к заметному увеличению степени очистки. С учетом этого, было признано целесообразным провести поиск веществ, которые бы могли существенно увеличить интенсивность нагрева образцов почвы, загрязненных керосином, при введении их в малых количествах в почву в виде водных растворов.

В качестве неорганических добавок было решено проверить наиболее распространенные и дешевые неорганические соли: NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Однако использование хлорида натрия и карбоната натрия - одних из самых доступных и дешевых химических веществ - возможно только при обнаружении их высокой эффективности и возможности использования в микро-количествах, так как применение их в большом количестве может

привести к засолению почвы и невозможности ее последующего использования. Использование относительно дешевого нитрата аммония возможно уже в более высоких концентрациях, так как он может термически разлагаться в процессе СВЧ-обработки почвы (разлагается при температуре более 190°C). Кроме того, под действием гетеротрофных бактерий он полностью разлагается за счет процессов аммонификации и денитрификации.

Эксперимент проводился в условиях, аналогичных описанных нами ранее. Добавки вводились в образцы почвы в виде водных растворов с последующим тщательным перемешиванием песка. Как показали исследования, добавки всех трех солей в микроколичествах не оказывают существенного влияния на интенсивность разогрева образцов песка по сравнению с простым увлажнением. Лишь при увеличении количества вводимых солей до 5% увеличивалась скорость разогрева образцов и степень извлечения загрязнителя (таблица 3).

**Таблица 3.** Эффективность СВЧ очистки песка, загрязненного керосином, в присутствии неорганических веществ

Неорганическая соль	Концентрация соли, %	Максимальная температура нагрева, °С	Степень очистки, %
NaCl	5	140	60
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	120	45
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	5	155	71

Примечание: влажность песка – 20%, степень загрязнения керосином – 50 г/кг

Видно, что наименьший эффект был получен при использовании в качестве добавки кальцинированной соды. Использование в качестве добавки хлорида натрия в таком же количестве несколько увеличивало эффективность очистки грунта. Максимальный подъем температуры в этом случае составил 140°C, а эффективность удаления загрязнителя составила 60%. Еще большей эффективности очистки почвы можно добиться, используя в качестве добавки аммонийную селитру. В этом случае максимальный подъем температуры составил 155°C, а эффективность очистки почвы по керосину составила 71%.

В целях повышения эффективности очистки грунта в СВЧ-поле был проведен поиск и исследования введения в процесс обезвреживания добавок органических веществ и сегнетоэлектриков.

Одним из наиболее доступных, относительно дешевых и не загрязняющих почву органических веществ является мочеви́на, которая характеризуется дипольным моментом  $\mu = 4,56 \text{ D}$ , косвенно указывающим на высокие значения диэлектрической проницаемости. Более того, мочеви́на используется в качестве удобрения для подкормки растений.

Известно несколько сотен полярных диэлектриков, обладающих самопроизвольной (спонтанной) поляризацией (сегнетоэлектриков), но наиболее широко применяют следующие: KН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> – дигидрофосфат калия; ВаТiО<sub>3</sub> – титанат бария; LiNbO<sub>3</sub> – ниобат лития; (-СН<sub>2</sub>-СF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> – поливинилиденфторид; NaН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> – дигидрофосфат натрия. Из приведенного

перечня сегнетоэлектриков наиболее доступным является дигидрофосфат калия. Остальные вещества являются редко встречающимися, малодоступными, дорогими и не могут быть использованы в виде добавок.

Для введения в качестве добавки был использован устойчивый гидрат соли –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , который при  $95^\circ\text{C}$  теряет кристаллизационную воду.

Введение дигидрофосфата натрия в виде водного раствора в загрязненный керосином песок привело к максимальному повышению эффективности СВЧ-метода очистки. Загрязнитель полностью удалялся из грунта (таблица 4), хотя при этом наблюдался резкий, неуправляемый рост температуры образца почвы, что приводит к необходимости быстрого отключения СВЧ-установки во избежание ее выхода из строя.

В связи с этим представлялось интересным исследование еще одного представителя кислых солей фосфатов - однозамещенного фосфорнокислого кальция ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ). Тем более, что это вещество является основой широко распространенного удобрения – двойного суперфосфата, представляющего собой гидрат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Возможность повышения эффективности очистки в данном случае будет удачно сочетаться с одновременным введением в почву высокоэффективных удобрений.

**Таблица 4.** Влияние добавок органических веществ и сегнетоэлектриков на степень очистки песка, загрязненного керосином

Добавка	Концентрация добавки, %	Максимальная температура нагрева, $^\circ\text{C}$	Степень очистки, %
Мочевина	2,5	170	75
Дигидрофосфат натрия	2,5	> 200	100
Двойной суперфосфат	2,5	> 200	100

В качестве добавок использовали суперфосфат двойной  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который при температуре  $109^\circ\text{C}$  теряет кристаллизационную воду и при температуре  $> 200^\circ\text{C}$  разлагается. Его серьезным недостатком является плохая растворимость в воде, поэтому его распределяли в зараженном образце в виде водной суспензии.

#### **Исследования эффективности очистки почв, загрязненных аварийно химически опасными веществами (АХОВ)**

В проведенных выше исследованиях была показана эффективность СВЧ-очистки почвы при исходных концентрациях пестицидов – 10 мг/кг и керосина – 50 г/кг. Представляло практический интерес найти закономерности процесса обезвреживания при более высоких плотностях загрязнения грунта, которые могут иметь место при аварийных ситуациях в хранилищах АХОВ или при перевозке и разгерметизации емкостей с АХОВ. Особенно велики уровни заражения почвы будут в районах с песчаным типом грунта.

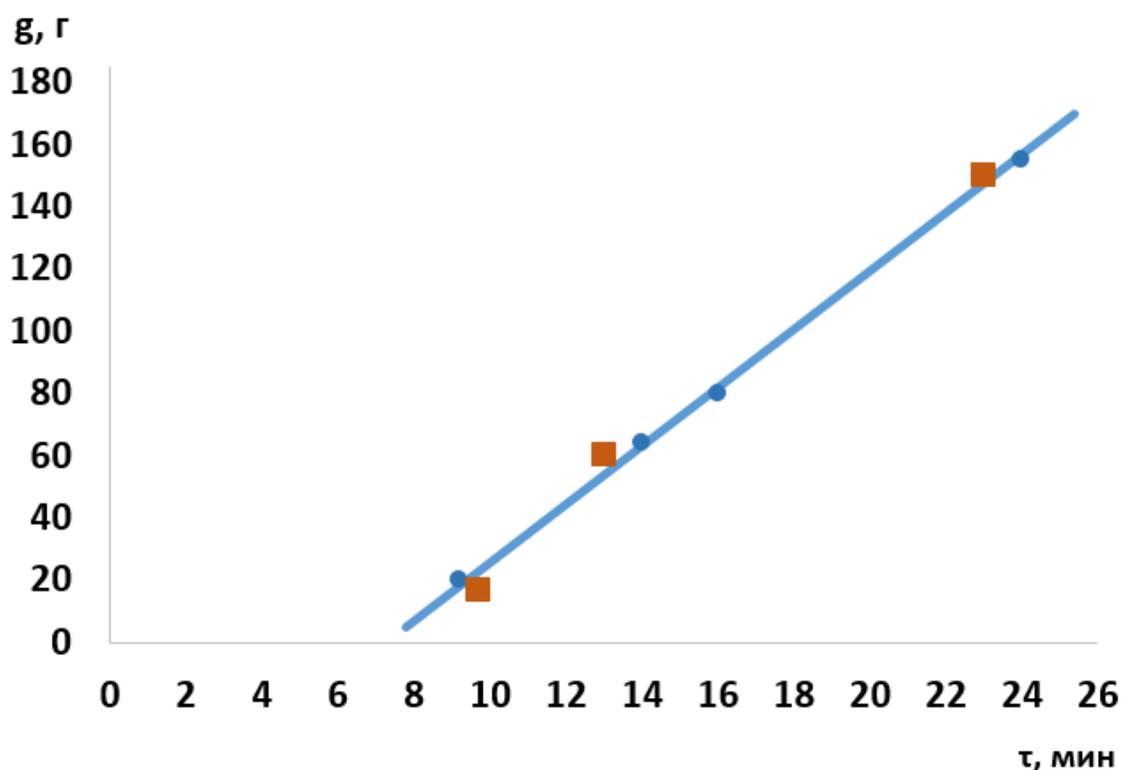
В качестве представителя АХОВ был выбран акрилонитрил как наиболее устойчивый к очистке загрязнитель. В ходе экспериментов, проведенных по

ранее описанной методике на лабораторной СВЧ-установке, было определено время обработки, необходимое для полного исчезновения следов загрязняющего вещества (таблица 5).

**Таблица 5.** Время обезвреживания почвы, загрязненной акрилонитрилом при различных начальных концентрациях

Наименование	Экспериментальные данные			
Исходная плотность заражения, г/кг	1	20	80	200
Время полного обезвреживания, мин	8	9	13	23

Найденная зависимость графически изображается прямой линией, и с ее помощью может быть найдена скорость и время обезвреживания для разных значений начальных концентраций АХОВ в почве (рис. 6).



**Рис. 6.** Зависимость времени обезвреживания грунта от абсолютного содержания акрилонитрила в испытываемых образцах почвы.

- – экспериментальные данные в серии опытов с разными уровнями плотности заражения почвы акрилонитрилом (таблица 5)
- – экспериментальные данные в серии опытов с различными весовыми количествами образцов почвы, зараженной акрилонитрилом (таблица 6)

Анализируя полученную зависимость времени обезвреживания почвы от степени ее загрязнения акрилонитрилом, необходимо учитывать, что с водой акрилонитрил образует бинарную азеотропную смесь, содержащую 12% воды и 88% акрилонитрила и кипящую при температуре 71°C, и это является

дополнительным фактором, который вносит свой вклад в эффективность очистки. Температура кипения нераздельнокипящей азеотропной смеси по мере ее испарения не изменяется вплоть до полного удаления азеотропа из испытуемого образца почвы.

Для расчета производительности СВЧ-установки, необходимо выяснить закономерности полного обезвреживания почвы в зависимости от общего количества зараженного грунта. Были приготовлены образцы из навесок сухого песка 100 г, 350 г, 500 г, 775 г с одинаковой исходной плотностью заражения акрилонитрилом – 200 г/кг (таблица 6).

**Таблица 6.** Состав образцов грунта, зараженного акрилонитрилом, и время их обезвреживания в СВЧ-поле

Параметр образца	Номер образца			
	1	2	3	4
Вес высушенного образца песка, г	100	350	500	775
Вес акрилонитрила, г	20	70	10	155
Общий вес образца, г	120	420	60	930
Время полного обезвреживания, мин	9	14	17	23

Примечание: исходная концентрация акрилонитрила – 200 г/кг

Следует отметить, что если графически представить зависимость времени обезвреживания образцов почвы в СВЧ-поле от абсолютного содержания акрилонитрила в обезвреживаемых образцах, то можно заметить, что все точки полученных результатов серии экспериментов (таблицы 5, 6) ложатся на одну прямую (рисунок 6).

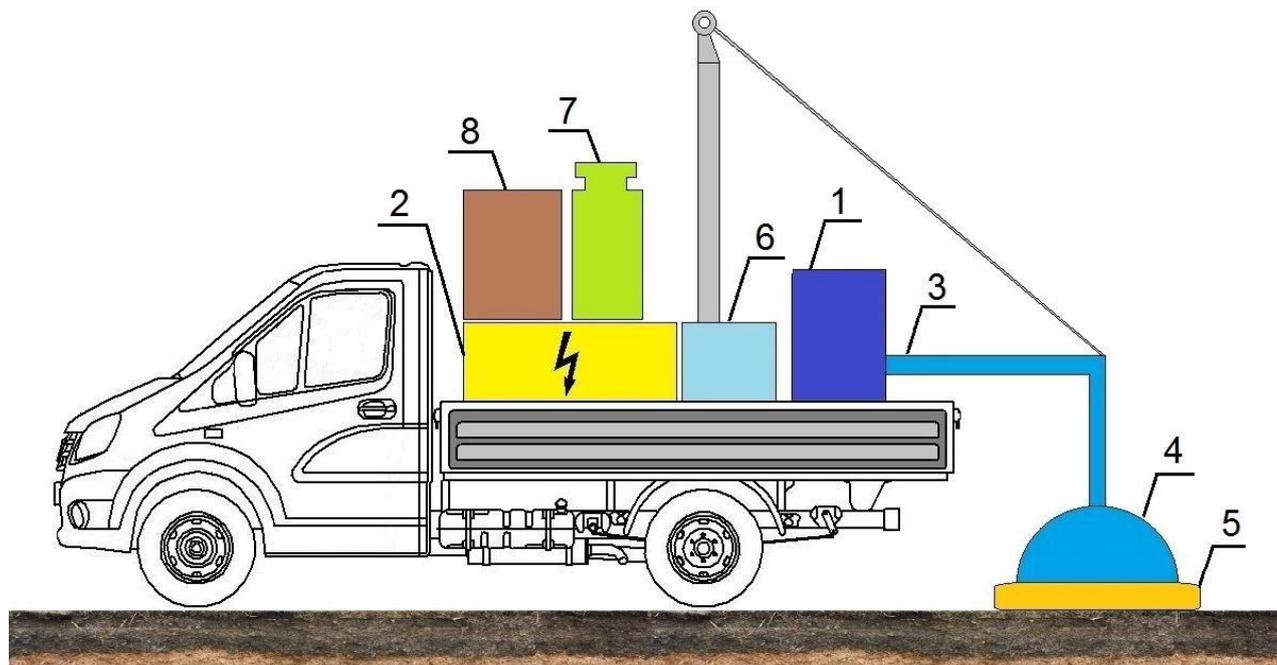
Таким образом, зная или вычисляя суммарное количество АХОВ в зараженном объеме почвы, можно найти по графику или вычислить максимальное время требуемой обработки. Значит, исходя из полученного экспериментального материала, можно определить производительность метода обеззараживания грунта в СВЧ-поле (таблица 7), произвести расчет производительности будущих передвижных СВЧ-установок большой мощности и оценить возможную стоимость проведения этих работ.

**Таблица 7.** Оптимальные параметры процесса обезвреживания грунта с различной исходной плотностью заражения акрилонитрилом для лабораторной установки с мощностью 600 Вт

№ п/п	Общий вес образца, г	Исходная плотность заражения, г/кг	Время полного обезвреживания, мин.	Мощность, подаваемая в резонатор, Вт	Производительность лабораторной СВЧ-установки, кг/час	Удельный расход электроэнергии, квт·ч/кг
1	775,8	1	3	600	5,82	0,103
2	790,5	80	9	600	5,27	0,114
3	837,0	80	13	600	3,86	0,155
4	930,0	200	23	600	2,43	0,247

**Перспектива разработки мобильных СВЧ-установок для очистки почвы**

Принципиально возможна разработка двух типов мобильных СВЧ-установок. Установка первого типа работает на принципе забора (выемки зараженного грунта), его обезвреживания в специальном барабане и последующей его выгрузке в пределах загрязненной площадки. СВЧ-установка второго типа работает по принципу непрерывной подачи СВЧ-энергии в толщину грунта без его выемки. Принципиальная схема этой конструкции приведена на рисунке 7.



**Рис. 7.** Схема передвижной СВЧ-установки для обезвреживания грунта без его выемки. 1 – генератор СВЧ-поля; 2 – силовой агрегат; 3 – волновод-вакуумная линия; 4 – резонатор; 5 – защитный манжет; 6 – вакуум-насос; 7 – система очистки воздуха; 8 – конденсатор-нейтрализатор.

Основной принцип работы установки этого типа заключается в следующем. По результатам анализа в соответствии с производительностью выбирается скорость передвижения СВЧ-установки. Водитель-оператор опускает на зараженный грунт резонатор (защитный экран) (поз. 4, рис. 7), включает работу всех узлов установки и начинает медленное движение с заданной скоростью. Защитный манжет (5), представляющий из себя комбинацию листовой резины и мелкоячеистой металлической сетки, служит для плавного обтекания всех неровностей грунта с одновременной защитой от паразитных СВЧ-излучений и сохранением герметичности в системе разряжения. СВЧ-поле из генератора (1) через волновод-вакуумную линию подается в полость резонатора и поглощается массой зараженного грунта на площади, ограниченной контуром защитного экрана (10 м<sup>2</sup>), с глубиной проникновения, зависящей от скорости при движении установки. Зараженный воздух через волновод (3) поступает в систему нейтрализации и очистки (7, 8) и выбрасывается очищенным в атмосферу.

Недостатки предложенной схемы:

– при сбое режимов работы установки возможны паразитные СВЧ-излучения, уровень которых не должен превышать допустимые нормы ПДУ –  $10 \text{ мкВт/см}^2$  (санитарные нормы и правила при работе с источником электромагнитных полей высоких, ультравысоких и сверхвысоких частот);

– возможность частичного выделения паров вредных веществ за переделами контура защитного экрана.

Положительные стороны: простота конструкции; простота работы самой установки, не требующей выемки грунта.

Разработанная технология и методы СВЧ-очистки и обеззараживания загрязненного грунта соответствует основным задачам ФЦП «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014-2025 гг. по экологической реабилитации территорий, подверженных негативному техногенному воздействию в результате прошлой хозяйственной деятельности нефтедобывающей, химической промышленности, и будут способствовать восстановлению нарушенных природных систем и предотвращению экономического ущерба от возникновения и развития чрезвычайных ситуаций экотоксикологического характера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана лабораторная СВЧ-установка для очистки химически зараженной почвы и показана перспективность применения микроволнового воздействия для обезвреживания и очистки техногенно-загрязненных территорий токсичными фосфорсодержащими пестицидами, нефтепродуктами и аварийно химически опасными веществами. Предложено введение добавок-активаторов, повышающих восприимчивость зараженного грунта к диэлектрическому нагреву с увеличением эффективности его обезвреживания. Рекомендован безрецептурный метод очистки почвы непосредственно на месте загрязнения без выемки грунта, позволяющий его реализацию в передвижных установках для очистки химически загрязненных территорий.

Список литературы:

1. *Лотош В.Е.* Очистка загрязненных земель. <http://lotosh.1gb.ru/fopp/txt/soils.pdf> (Дата обращения 10.04.2017).
2. Романенко Г.А. В сборнике: Проблемы техногенного воздействия на агропром. комплекс и реабилитации загрязнен. территорий. М.: РАСХН, 2003. С. 3.
3. *Джувеликян Х.А., Хайнце К.-Д., Шрайбер В.* // Вестник ВГУ. Сер. Химия, биология, фармация. 2003. № 1. С. 50.
4. Водяницкий Ю.Н., Трофимов С.Я., Шоба С.А. // Почвоведение. 2016. № 6. С. 755.
5. Масенов К.Б., Хамитов Н.М., Абсеитов Е.Т. // Наука и Мир. 2014. Т. 1. № 5 (9). С. 147.
6. Ефремова С.Ю. // Изв. Пензенского гос. педагогич. унив-та им. В.Г. Белинского. 2012. № 29. С. 379.
7. *Navarro S., Vela N., Navarro G.* // Span. J. Agr. Res. 2007. V. 5. No. 3. P. 357.
8. *Логинов О.Н., Силищев Н.Н., Бойко Т.Ф., Галимзянова Н.Ф.* Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнителей. Уфа: Гос. изд-во научно-технической литературы «Реактив». 2000. 100 с.

9. *Фатина П.Н., Лапаева И.В., Давыдова Е.А.* // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 5. С. 75.
10. *Костина Л.В., Куюкина М.С., Ившина И.Б.* // Вестник Пермского университета. 2009. Вып. 10. № 36. С. 96.
11. *Кутлияров Д.Н., Кутлияров А.Н.* // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. 2016. № 2 (38). С. 77.
12. *Старец Я.А., Кочергин А.И., Гундобин Г.С., Рассудова Л.В.* // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2002. № 5. С. 58.
13. Патент 2308140 РФ, 2007.
14. *Благовещенская Т.С., Голубев В.П.* // Экология. 2015. № 5. С. 29.
15. *Кабалоев Т.Х.* Дис. ... канд.техн.наук. Владикавказ, 2005.
16. *Миннигалимов Р.З.* Дис. ... докт.техн.наук. Уфа, 2010.
17. Патент 2457910 РФ, 2012.
18. Патент 2093229 РФ, 1997.
19. *Васильев А.Н., Будников Д.А., Васильев А.А.* // Материалы Международной научно-технической конференции «Научно-технический прогресс в сельскохозяйственном производстве». Минск: НПЦ НАН Беларуси по механизации сельского хозяйства, 2014. С. 3.
20. *Морозов О., Каргин А., Савенко Г., Требух В., Воробьев И.* // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2010. № 3. С. 2.
21. *Гапоненков И.А.* Разработка СВЧ-установки тепловой обработки осадков сточных вод // Инновационный портал Мурманской области. <http://inno.gov-murman.ru/guide/projects/id9> (дата обращения 03.04.2017).
22. *Старец Я.А., Гундобин Г.С., Кочергин А.И., Марченков Ю.А., Рассудова Л.В., Соловьев В.А.* Разложение экотоксикантов и остекловывание твердых отходов с помощью СВЧ энергии // Материалы 5 Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения». Саратов: СГТУ, 2002.
23. *Злобина И.В.* Дис. ... канд.техн.наук. Саратов, 2015.
24. *Кожевников Д.А., Иванов Е.В., Винококуров В.А.* // Башкирский химический журнал. 2011. Т.18. № 4. С. 118.
25. *Воробьева Л.А.* Химический анализ почв. М.: МГУ, 1998.
26. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов в почве методом газо-жидкостной хроматографии. МУ №1766-77. М.: МЗ СССР, 1977.

# DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY AND METHOD OF CLEANING UP CHEMICALLY CONTAMINATED SOILS WITH THE PURPOSE OF ELIMINATION OF ACCUMULATED ENVIRONMENTAL DAMAGE

*M. V. Konstantinovskaya*<sup>1\*</sup>, *V. S. Grigor'ev*<sup>2</sup>, *V. V. Olishevich*<sup>3</sup>, and *E. G. Raevskaya*<sup>4</sup>

<sup>1</sup>OOO EKOENERGOTEKH, Moscow, Russia, \*e-mail: 1117731@mail.ru

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM", Moscow, Russia

<sup>3</sup>OOO Nauchno-Issledovatel'skii Institut Tekhnologii Organicheskoi, Neorganicheskoi Khimii i Biotekhnologii, Saratov, Russia

<sup>4</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 11, 2017

A promising approach to cleaning up chemically contaminated soils at the site of pollution (*in situ*) without soil excavation, based on microwave technology is proposed. The effect of microwave frequency electromagnetic field on soil samples (sand) contaminated with different kinds of substances, i.e. residues of representative phosphorus-containing pesticides, petroleum products (kerosene), and hazardous chemicals (acrylonitrile) has been considered. The method for cleaning up soils is performed by exposing contaminated soil samples to an electromagnetic field with a frequency of 2450 MHz, generated by a Magnetron M-104 generator with a consumed power of 0.6 kW. The influence of moisture content and introduction of inorganic and organic additives on the efficiency of soil decontamination has been established.

*Keywords:* chemically contaminated soils, microwave field, decontamination efficiency, lab-scale microwave setup, soil decontamination technology, microwave effect.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФАЗОПЕРЕХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

*Т. В. Гладышева<sup>1\*</sup>, Н. Ф. Гладышев<sup>1</sup>, С. И. Дворецкий<sup>2</sup>,  
Е. В. Соломоненко<sup>1</sup>, Ю. А. Суворова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Научно-образовательный центр «ТГТУ» – ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия, \*e-mail: [tamaris55@mail.ru](mailto:tamaris55@mail.ru)

<sup>2</sup>Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

Разработан новый теплоаккумулирующий композиционный фазопереходный материал для средств регенерации воздуха. Комплексом методов физико-химического анализа исследованы его теплофизические характеристики: температура фазового перехода, теплоемкость и теплопроводность. Исследован состав газовой фазы при нагревании материала до 150°C. Показано, что материал устойчив при температурах эксплуатации и позволяет поддерживать температуру вдыхаемого воздуха не выше 45°C.

*Ключевые слова:* теплоаккумулирующий материал; парафин; изменение фазы, средства защиты органов дыхания.

### ВВЕДЕНИЕ

Важным фактором в разработке средств индивидуальной защиты органов дыхания человека с применением регенеративных продуктов на основе надпероксида калия  $\text{KO}_2$  является комфортность дыхания пользователя, что обеспечивается необходимыми концентрациями кислорода и диоксида углерода, содержанием влаги в газовой смеси, невысокими значениями сопротивления дыханию и температуры. Проблема теплоотвода актуальна для средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), поскольку большое количество тепла в газоздушную смесь (ГВС) поступает в процессе экзотермической реакции взаимодействия диоксида углерода  $\text{CO}_2$  с надпероксидом калия. В отсутствие охлаждающего элемента температура на вдохе может подниматься вплоть до 100°C, что представляет существенную опасность для здоровья человека.

В промышленных самоспасателях на химически связанном кислороде тепло- и влагообменники, например, в виде элемента Пельтье [1], расположены в маске или колпаке.

В основу конструктивных решений создания средств защиты органов дыхания авторами разработки положено снижение массы и габаритов изделий за счет полного исключения металлических деталей, применения современных полимерных материалов и замены гранулированного регенеративного продукта на пластины, состоящие из нанокристаллического  $\text{KO}_2$ , осажденного

на стекловолоконистой матрице [2-8].

Конструктивной особенностью разработанного самоспасателя является размещение теплоаккумулирующего материала (ТАМ) и регенеративного патрона с химпродуктом непосредственно в колпаке. В связи с этим ТАМ должен быть высокоэффективным, так как находится вблизи регенеративного патрона; не должен взаимодействовать с ним и с элементами СИЗОД, не выделять токсичных примесей и не должен содержать металлических элементов. Для такой конструкции дыхательного аппарата целесообразно применять материалы с изменением фазового состояния. Ранее [9] была показана возможность разработки ТАМ на основе полиэтилена высокого давления и низкой плотности (фазопереходный материал) с добавлением стеклоткани (армирующий компонент). Лист многослойной композиции, состоящий из чередующихся слоев указанных материалов, получен термокомпрессионным способом. Готовый листовый материал можно скручивать в виде рулона, нарезать на мелкие детали различной формы, он не теряет прочности и не подвергается деформациям при нагрузках. Начало процесса его плавления (переход фазы «твердое-жидкое») соответствует температуре 75-80°C, при плавлении поглощается теплота (среднее количество теплоты 86 кДж/кг).

Применение ТАМ на основе полиэтилена высокого давления и низкой плотности в составе изолирующего дыхательного аппарата позволяет снизить температуру газо-дыхательной смеси на вдохе с 80 до 50°C при массе композиционного фазопереходного материала, расположенного в колпаке вблизи регенеративного патрона, около 100 г.

Настоящая статья посвящена исследованию процесса эффективного удаления избыточного тепла в СИЗОД с применением фазопереходного ТАМ на основе парафина, обладающего более высокой теплоемкостью и пониженной температурой плавления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционный фазопереходный материал в форме листов или пластин получали путем нанесения расплавленного парафина марки «пищевой парафин П – 2» по ГОСТ 23683-89 на армирующую матрицу из спанбонда (нетканый материал из полипропиленовых волокон) с поверхностной плотностью 17 и 50 г/м<sup>2</sup>.

На первой стадии нарезают полоски из спанбонда с поверхностной плотностью 50 г/м<sup>2</sup> размером, например, 40 x 200 мм и погружают в расплав парафина. После нанесения жидкого парафина на матрицу, ее покрывают с двух сторон нетканым материалом с поверхностной плотностью 17 г/м<sup>2</sup> так, чтобы слои прочно соединились, после чего пластину из комбинированных слоев «матрица-парафин» вновь погружают в расплавленный парафин. Эти стадии можно повторять многократно, в зависимости от требуемой толщины ТАМ. Масса парафина при однократном нанесении на спанбонд плотностью 50 г/м<sup>2</sup> составляет примерно 0,165 г, а при плотности 15 г/м<sup>2</sup> - 0,095 г.

Термические и теплофизические характеристики композиционного ТАМ

были исследованы комплексом методов физико-химического анализа.

Термическую устойчивость веществ исследовали на термоанализаторе модульного типа TAG – 24 французской фирмы «SETARAM» (комплекс, объединяющий ДТА и ДТГ), в интервале температур от 20°C до 400°C, на анализ брали навеску массой 10–50 мг, нагревание вели со скоростью 5 и 10 °/мин и на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) при следующих условиях:

- метод взвешивания – дифференциальный метод определения массы;
- динамический диапазон изменения массы  $\pm 400$  мг;
- метод измерения сигнала ДТА – дифференциальная термопара;
- динамический диапазон ДТА  $\pm 1000$  мкВ;
- скорость изменения температуры – от 0,01 до 150°C/мин (дискретность 0,01 °C/мин);
- температурный диапазон – от комнатной температуры до 1100°C;
- масса навески образца от 15 до 80 мг;
- среда – азот;
- линейная скорость нагрева 5 и 10 °C/мин.

Термические и тепловые характеристики парафина представлены на рис. 1.

В интервале температур 20-80°C на кривой ДТА парафина наблюдаются два перекрывающихся эндо-эффекта с максимумами при 50 и 67,6°C. Эндо-эффекты в рассмотренном интервале температур относятся к процессу плавления вещества. Наличие двух максимумов у парафина, вероятно, связано со сложным составом вещества, так как парафин - это техническая смесь твердых предельных углеводородов различной структуры. Относительная термостабильность парафина без потери массы находится в интервале температур 20-180°C, что подтверждается характером термической кривой. При более высоких температурах наблюдается деструкция парафина.

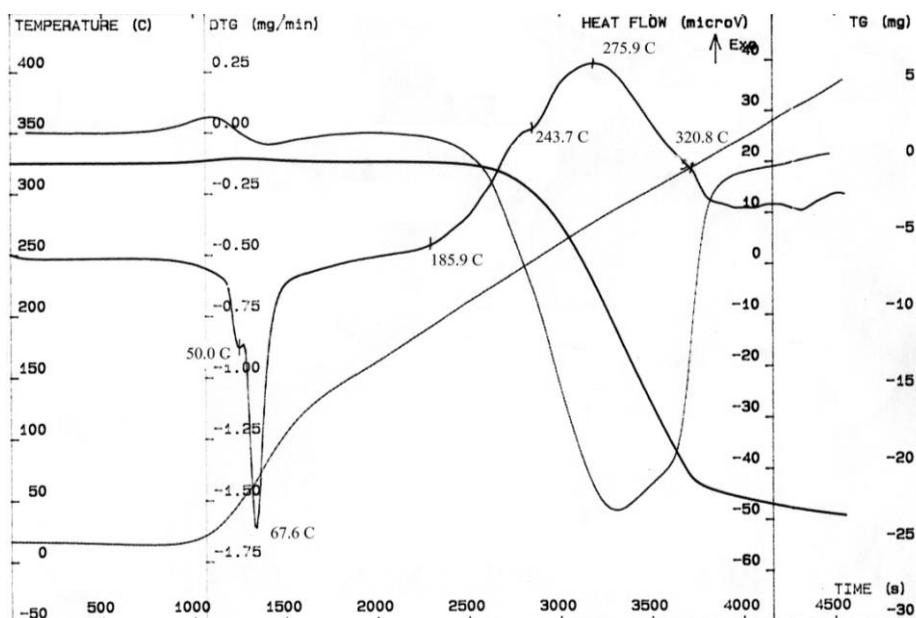
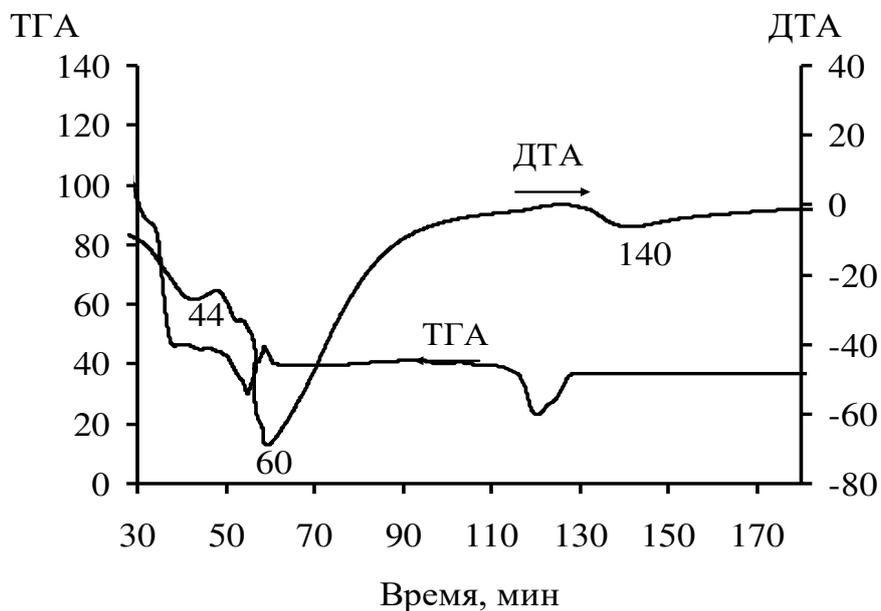


Рис. 1. Термические исследования парафина.

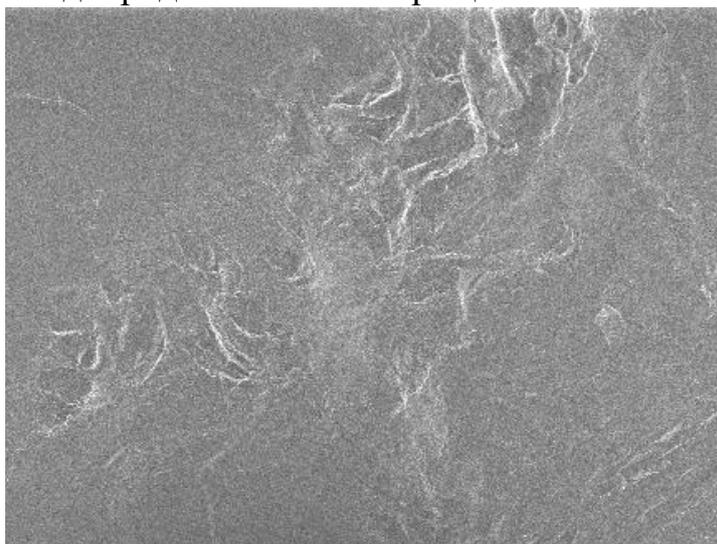
В интервале температур 20-80°C характер кривых ТГА и ДТА идентичен кривым на рис. 1, это область плавления парафина.

Температурный диапазон 115-150°C (рис. 2) отвечает плавлению армирующей подложки из полипропиленовых волокон (спанбонд). Предполагаемая температурная область применения ТАМ на основе парафина в составе СИЗОД - не выше 100°C.



**Рис. 2.** Термические исследования композиционного фазопереходного материала на основе парафина.

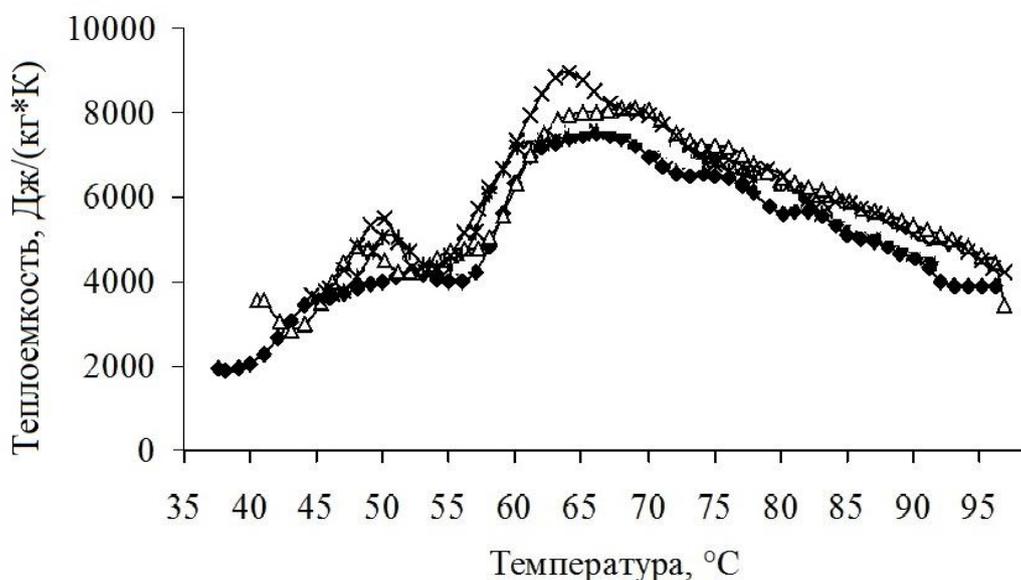
*Микроснимки поверхности* образцов ТАМ получали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки Neon 40 фирмы Carl Zeiss. СЭМ изображение поверхности композиционного материала представлено на рис. 3, где видно, что парафин равномерно распределен на армирующей подложке, образует однородный слой без трещин.



**Рис. 3.** СЭМ-изображение поверхности парафина, нанесенного на спанбонд.

Методом монотонного нагрева получены теплофизические характеристики (теплопроводность и теплоемкость). Исследования проводили на приборе ИТ-с-400, ИТ-λ. Оценочные теплофизические характеристики образцов: теплопроводность – 0,05-0,95 Вт/(мК), температуропроводность –  $(0,7-1,5) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ , температура плавления 40-75°C, теплоемкость – 1000-3500 Дж/(кг·К).

Исследована теплоемкость образцов ТАМ в диапазоне температур 40-90°C при различном соотношении парафин/спанбонд: образец № 1 - 80,5/19,5; № 2 - 94,6/5,4; № 3 - 88,5/11,5. Характерные кривые изменения теплоемкости указанных образцов представлены на рис. 4, из которого следует, что теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина незначительно отличаются друг от друга и составляют примерно 2500 Дж/(кг·К).



**Рис. 4.** Теплоемкость образцов при различном соотношении парафина и спанбонда в образцах: ♦ - № 1; Δ - № 2; x - № 3.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривой зависимости теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина от температуры наблюдается два пика при температурах 45-50°C и 55-60°C, которые относятся к процессу плавления парафина и хорошо согласуются с данными ДТГ (рис. 2).

На рисунке 5 представлены кривые зависимости теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина и полиэтилена от температуры.

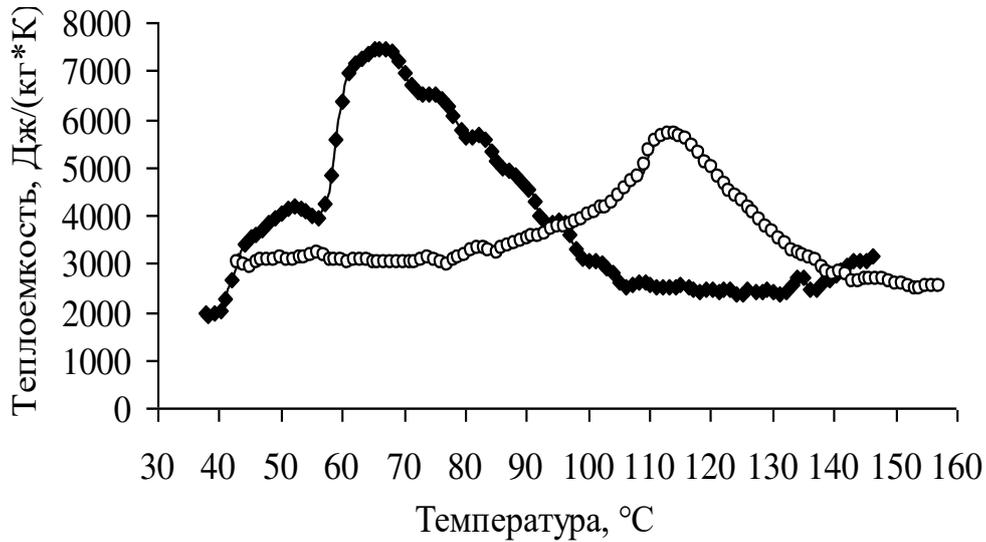
Из полученных результатов (рис. 5) можно сделать следующие выводы:

- плавление ТАМ на основе парафина происходит при более низкой температуре, чем ТАМ на основе полиэтилена;
- теплоемкость ТАМ на основе парафина и полиэтилена приблизительно одинаковая и составляет для ТАМ на основе парафина около 2500 Дж/(кг·К), а для ТАМ на основе полиэтилена – 3000 Дж/(кг·К).

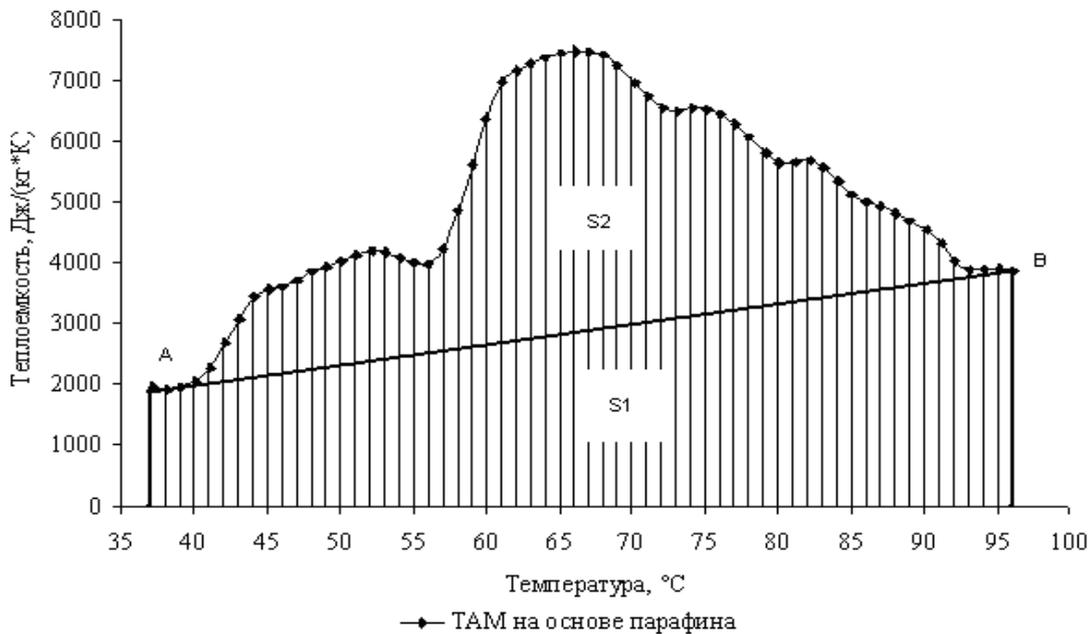
Для всех образцов определили количество поглощенной теплоты. Для этого исходную зависимость теплоемкости от температуры,  $c_p = f(T)$

проинтегрировали методом трапеций в заданном температурном интервале.

На рисунке 6 для примера расчета представлена кривая зависимости теплоемкости образца ТАМ на основе парафина от температуры.



**Рис. 5.** Кривые зависимости теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина и полиэтилена от температуры ◆ - ТАМ на основе парафина; ○ - ТАМ на основе полиэтилена.



**Рис. 6.** Кривая зависимости теплоемкости образца ТАМ на основе парафина от температуры.

Отрезок АВ, соединяющий начало и конец кривой (точка А и точка В, соответственно), отсекает поверхность, в пределах которой происходит плавление образца. Площадь этой поверхности ( $S_2$ ) есть количество теплоты, поглощенное при плавлении парафина. Площадь  $S_2$  можно рассчитать по формуле:

$$S_2 = S - S_1,$$

где  $S$  – общая теплота системы;  $S_1$  – теплота, не идущая на плавление парафина.

Расчет показал, что образцы ТАМ на основе парафина поглотили при плавлении в среднем 123,01 кДж/кг, а ТАМ на основе полиэтилена – 86 кДж/кг.

Результаты исследований состава газовой среды после термообработки образцов ТАМ представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Результаты оценки газовой смеси при термообработке материалов

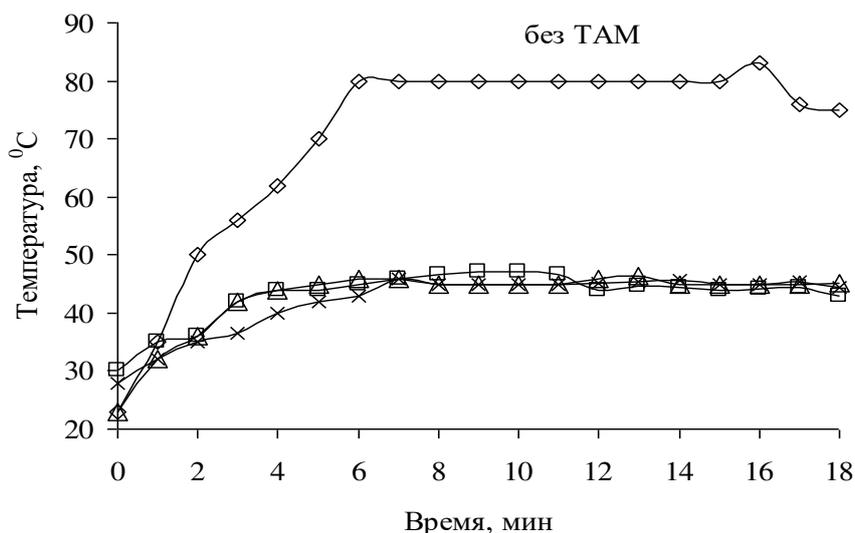
Наименование материала	Суммарная массовая концентрация вредных примесей в ГВС, мг/м <sup>3</sup>			ПДК <sub>м.р.</sub> (ПДК <sub>р.з.</sub> ) мг/м <sup>3</sup>
	t = 50°C	t = 80°C	t = 100°C	
Спанбонд	не обн.	не обн.	Не обнаружено	
Латекс	не обн.	не обн.	ацетальдегид - 9,76 ацетон - 7,02 этилацетат - 15,27	0,1 (5,0) 0,35 (200) 0,1 (200)
Композиционный ТАМ	не обн.	не обн.	не обн.	-
ТАМ, латекс, фторопласт, пенопропилен	не обн.	не обн.	ацетальдегид - 3,39 ацетон - 0,59 этилацетат - 1,62	0,1 (5,0) 0,35 (200) 0,1 (200)

Из таблицы 1 видно, что исследованные материалы устойчивы при заданных температурах. Не выявлены вредные вещества ВВ в ГВС при испытании как самого ТАМ на основе парафина, так и при совместном испытании ТАМ на основе парафина с материалами, используемыми в средствах защиты изолирующего типа.

*Газохроматографический метод* - измерение массовой концентрации вредных органических примесей в газо-воздушной смеси. Исследования проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с программным обеспечением «Хроматек Аналитик».

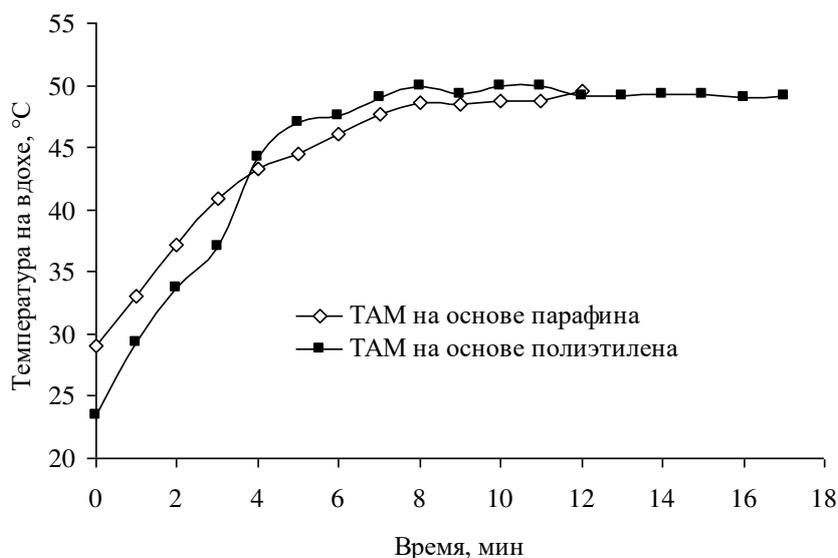
Испытания разработанных ТАМ в составе СИЗОД проводили на стенде-имитаторе внешнего дыхания человека «Искусственные легкие» в соответствии с ГОСТ Р 53260-2009 и нормами пожарной безопасности РФ НПБ 169-2001 и Европейского стандарта EN 13794.

На рисунке 7 представлены кривые изменения температуры на входе газовой смеси в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ с композиционным фазопереходным ТАМ на основе парафина (испытания №№ 1-3) и без ТАМ (испытание № 4).



**Рис. 7.** Изменение температуры на входе в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ: Δ - № 1; □ - № 2; x - № 3.

На рисунке 8 представлены сравнительные кривые изменения температуры на входе в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ с применением ТАМ на основе полиэтилена и парафина.



**Рис. 8.** Изменение температуры на входе в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ с применением ТАМ на основе полиэтилена и парафина.

Пластины ТАМ на основе парафина после испытания СЭЗ не изменили своей формы, визуально не отмечено оплывания и стекания парафина с матрицы. Для одного испытания самоспасателя в составе СЭЗ использовали ТАМ на основе парафина массой ( $37 \pm 2$ ) г вместо 100 г ранее применяемого ТАМ на основе полиэтилена, при этом, как следует из рис. 8, температурные кривые идентичны, т.е. замена компонента в теплоаккумулирующем материале полиэтилена на парафин позволила снизить массу теплоаккумулирующего материала примерно на 60 г без изменения технических характеристик СЭЗ, что

является положительным результатом при разработке СЭЗ нового поколения.

Как видно из представленных данных, использование теплоаккумулирующего материала на основе парафина в составе СЭЗ позволяет значительно снизить температуру вдыхаемого воздуха с 80°C до 45°C.

Полученные результаты исследования позволят в дальнейшем разработать более эффективные СИЗОД, не содержащие металлических элементов и обеспечивающие комфортное дыхание пользователя в экстренных ситуациях.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ получения ТАМ на основе парафина в форме пластин. Изучены теплофизические и токсические свойства полученного ТАМ в интервале температур 40-150°C. Разработанный ТАМ не выделяет вредных примесей до температуры 150°C.

Показано, что теплофизические характеристики ТАМ позволяют использовать его для кондиционирования воздуха по температуре в экстремальных ситуациях. Экспериментально установлено, что использование ТАМ в средствах защиты органов дыхания позволяет поддерживать температуру вдыхаемого воздуха не выше 45°C.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного заказа.*

Список литературы:

1. Pat. 3295522 US, 1967.
2. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 82.
3. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 67.
4. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. Нанокристаллический регенеративный продукт. Синтез. Свойства. Применение. М.: Издательский дом «Спектр», 2014. 120 с.
5. Пат. 2568572 РФ, 2015.
6. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин С.Б. и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. LVII. № 1. С. 130.
7. Карелин А.И., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В. // Журнал неорг. химии. 2014. Т. 29. № 4. С. 517.
8. Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. № 5. С. 505.
9. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И. и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2013. Т. LVII. № 1. С. 109.

# PHASE-TRANSITION DRIVEN COMPOSITE MATERIALS FOR PROTECTION OF HUMAN RESPIRATORY SYSTEM

*T. V. Gladysheva<sup>1\*</sup>, N. F. Gladyshev<sup>1</sup>, S. I. Dvoretiskii<sup>2</sup>, E. V. Solomonenko<sup>1</sup>, and Yu. A. Suvorov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Research and Education Center, Tambov State Technical University & OAO Korporatsiya Roskhimzashchita, Tambov, Russia, \*e-mail: tamaris55@mail.ru

<sup>2</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russia

Received March 13, 2017

**Abstract** – A novel thermal-retaining phase-transition based composite material for air regeneration devices was developed. A combination of physical-chemical analytical methods was used for studying its thermo-physical characteristics, i.e. temperature of phase transition, heat capacity, thermal conductivity, etc. A composition of the gas phase was investigated in the process of heating the material up to 150°C. It was revealed that the material could withstand the targeted operating temperatures of respiratory protective equipment and allow to reduce significantly the temperature of inhaled air at the level not higher than 45°C.

*Keywords:* heat-retaining material; paraffin; phase change, respiratory protective equipment.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНОМ ОБИТАЕМОМ ОБЪЕКТЕ

*Д. С. Дворецкий<sup>1</sup>, Е. И. Акулинин<sup>1</sup>,  
С. Г. Толстых<sup>1</sup>, М. Ю. Плотников<sup>2</sup>, С. И. Дворецкий<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия  
\*e-mail: [sdvoretsky@tstu.ru](mailto:sdvoretsky@tstu.ru)

<sup>2</sup>Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 13.04.2017 г.

С использованием разработанной математической модели процесса регенерации воздуха в хемосорбционном реакторе, установленном в герметично обитаемом объекте, исследована динамика изменения концентрации диоксида углерода, кислорода и температуры в герметично обитаемом объекте в зависимости от времени и нагрузки на хемосорбционный реактор. Исследовано влияние объема герметичного обитаемого объекта и соотношения зон в нем на время защитного действия хемосорбционного реактора при одинаковой нагрузке.

*Ключевые слова:* процесс регенерации воздуха, герметично обитаемый объект, математическая модель, хемосорбционный реактор, время защитного действия.

### ВВЕДЕНИЕ

Коллективные средства защиты органов дыхания (СЗОД) представляют собой замкнутые системы для очистки воздуха от вредных примесей в условиях, когда вентиляция помещения, в котором находятся люди, производится без забора внешнего воздуха (режим полной изоляции). Функционирование таких систем осуществляется с использованием средств химической регенерации воздуха, которые поглощают выделяемый в процессе жизнедеятельности человека углекислый газ и выделяют кислород.

Процесс регенерации воздуха в герметичном обитаемом объекте осуществляется с использованием хемосорбционного реактора, содержащего пластины регенеративного продукта (нанокристаллического  $\text{KO}_2$ , осажденного на стекловолнистой матрице) в виде блока химической регенерации воздуха (БХРВ). Регенерация воздуха методом хемосорбции представляет собой нестационарный физико-химический процесс, включающий хемосорбцию надпероксидом калия ( $\text{KO}_2$ ) диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), выделяемого при дыхании людей, и выделение кислорода ( $\text{O}_2$ ) [1]. В ОАО «Корпорация «Росхимзащита» разработаны: технология получения регенеративного продукта различной геометрической формы (РПК-П ТУ 2123-232-05807954-2008) с максимально развитой поверхностью и регулируемым содержанием активного кислорода [2], а также конструкция хемосорбционного реактора,

предназначенная для создания и поддержания объемной доли кислорода в пределах 19÷23% и объемной доли диоксида углерода не более 1% (в течение времени защитного действия) в герметичных обитаемых объектах при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $(85 \pm 10)\%$  [3].

При проектировании СЗОД необходимо иметь возможность изучить влияние количества людей, их дыхательной активности, массы хемосорбента, объема герметичного объекта на время защитного действия хемосорбционного реактора, а также динамику изменения концентраций кислорода и углекислого газа в герметичном объекте при периодической замене блока химической регенерации воздуха (БХРВ). Для решения указанной задачи был проведен комплекс экспериментальных (с использованием лабораторных и опытно-промышленных установок) и теоретических (с использованием метода математического моделирования) исследований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования динамики химической регенерации воздуха с использованием пластин хемосорбента проводили с использованием проточных реакторов для испытаний хемосорбента в форме пластин [4].

Экспериментальные исследования процесса химической регенерации воздуха в герметичном объекте с находящимися в нем потребителями кислорода и источниками углекислого газа проводили с помощью установки, описанной в [3].

Вычислительные эксперименты проводили с использованием математической модели процесса регенерации воздуха, описывающей: поглощение углекислого газа из газодыхательной смеси и выделение химически связанного кислорода хемосорбентом, размещенном в хемосорбционном реакторе; выделение углекислого газа и потребление кислорода воздуха людьми во время дыхания в герметично обитаемом объекте.

Изменение концентраций углекислого газа  $c_{CO_2}$ , влаги  $c_{H_2O}$  и кислорода  $c_{O_2}$  (моль/м<sup>3</sup>) в газодыхательной смеси по высоте пластин хемосорбента описывалось дифференциальными уравнениями вида:

$$w \cdot \frac{\partial c_{CO_2}(x,t)}{\partial x} - \frac{2\gamma}{d} \cdot W_2(a_{KOH}^{i(x)}(t), c_{CO_2}^{i(x)}(t), T_x^{i(x)}(t)) = \frac{\partial c_{CO_2}(x,t)}{\partial t}; \quad (1)$$

$$w \frac{\partial c_{O_2}(x,t)}{\partial x} + \frac{2\gamma}{d} \cdot W_1(a_{KO_2}^{i(x)} c_{H_2O}^{i(x)}, T_x^{i(x)}(t)) = \frac{\partial c_{O_2}(x,t)}{\partial t}; \quad (2)$$

$$w \frac{\partial c_{H_2O}(x,t)}{\partial x} - \frac{2\gamma}{d} \cdot (W_1(a_{KO_2}^{i(x)}(t), c_{H_2O}^{i(x)}(t), T_x^{i(x)}(t)) - W_2(a_{KOH}^{i(x)}(t), c_{CO_2}^{i(x)}(t), T_x^{i(x)}(t))) = \frac{\partial c_{H_2O}(x,t)}{\partial t}, \quad (3)$$

где  $W_1, W_2$  – скорости химических реакций выделения кислорода и поглощения диоксида углерода, соответственно, моль/(м<sup>3</sup>·с);  $a_{KO_2}, a_{KOH}$  – концентрации в хемосорбенте  $KO_2, KOH$ , соответственно, моль/м<sup>3</sup>;  $T_x$  – температура

хемосорбента,  $K$ ;  $w$  – скорость газодыхательной смеси, м/с;  $b$ ,  $l$ ,  $\gamma$  – ширина, высота и толщина рабочего слоя, м.

Изменение концентраций  $a_{KO_2}^{i(x)}$ ,  $a_{KOH}^{i(x)}$  в  $i$ -м элементарном слое  $i(x)$  хемосорбента описывалось уравнениями химической кинетики:

$$\frac{da_{KO_2}^{i(x)}}{dt} = -W_1 = -k_1(T_x^{i(x)}) a_{KO_2}^{i(x)} c_{H_2O}^{i(x)} ; \quad (4)$$

$$\frac{da_{KOH}^{i(x)}}{dt} = W_1 - W_2 = k_1(T_x^{i(x)}) a_{KO_2}^{i(x)} c_{H_2O}^{i(x)} - k_2(T_x^{i(x)}) c_{CO_2}^{i(x)} a_{KOH}^{i(x)} , \quad (5)$$

где  $k_1 = k_{01} \exp(-E_1 / RT_x)$ ,  $k_2 = k_{02} \exp(-E_2 / RT_x)$  – кинетические коэффициенты, м<sup>3</sup>/(моль·с);  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  – предэкспоненциальные множители, м<sup>3</sup>/(моль·с);  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии активации химических реакций, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная; Дж/(моль·К).

Изменение температуры газодыхательной смеси  $T_g$  и хемосорбента  $T_x$  по его высоте описывалось дифференциальными уравнениями:

$$c_p^g \cdot \rho_g \cdot w \cdot \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial x} - \frac{2\alpha}{d} \cdot [T_g^{i(x)}(x,t) - T_x^{i(x)}(t)] = c_p^g \cdot \rho_g \cdot \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} , \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\alpha}{\gamma} [T_x^{i(x)}(t) - T_g^{i(x)}(x,t)] + (h_1 W_1 (a_{KO_2}^{i(x)}(t), c_{H_2O}^{i(x)}(t)) + h_2 W_2 (c_{CO_2}^{i(x)}(t), a_{KOH}^{i(x)}(t))) = \\ & = c_{px} \cdot \rho_x \frac{\partial T_x}{\partial t}(x,t), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $c_p^g$ ,  $c_p^x$  – теплоемкости газовой фазы и хемосорбента, соответственно, Дж/(кг·К);  $\rho_g$ ,  $\rho_x$  – плотности газовой фазы и хемосорбента, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $h_1$ ,  $h_2$  – тепловые эффекты реакций, Дж/моль.

При моделировании герметичный обитаемый объект был разделен на три зоны: I – зона выхода газодыхательной смеси из реактора; II – зона жизнедеятельности людей, укрываемых в объекте; III – зона входа газодыхательной смеси в реактор. Гидродинамический режим движения газодыхательной смеси в герметичном объеме соответствовал 3-х ячеечной модели смешения.

Изменение концентраций  $\bar{c}_{CO_2}$ ,  $\bar{c}_{O_2}$ ,  $\bar{c}_{H_2O}$  и температуры  $T_{ob}$  в герметичном обитаемом объекте описывалось системой дифференциальных уравнений (8)-(11):

$$\begin{aligned} w^{(1)} \frac{d\bar{c}_{CO_2}^{(1)}(t)}{dt} &= c_{CO_2}^{vih}(t) - \bar{c}_{CO_2}^{(1)}(t), V_{ob}^{(2)} \frac{d\bar{c}_{CO_2}^{(2)}(t)}{dt} = G_s (\bar{c}_{CO_2}^{(1)}(t) - \bar{c}_{CO_2}^{(2)}(t)) + n \cdot g_{ind}^{CO_2}, \\ w^{(3)} \frac{d\bar{c}_{CO_2}^{(3)}(t)}{dt} &= \bar{c}_{CO_2}^{(2)}(t) - c_{CO_2}^{vh}(t); \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} w^{(1)} \frac{d\bar{c}_{O_2}^{(1)}(t)}{dt} &= c_{O_2}^{vih}(t) - c_{O_2}^{(1)}(t), V_{ob}^{(2)} \frac{d\bar{c}_{O_2}^{(2)}(t)}{dt} = G_s (\bar{c}_{O_2}^{(1)}(t) - \bar{c}_{O_2}^{(2)}(t)) - n \cdot g_{ind}^{O_2}, \\ w^{(3)} \frac{d\bar{c}_{O_2}^{(3)}(t)}{dt} &= \bar{c}_{O_2}^{(2)}(t) - c_{O_2}^{vh}(t), \end{aligned} \quad (9)$$

$$w^{(1)} \frac{d\bar{c}_{H_2O}(t)}{dt} = c_{H_2O}^{vih}(t) - c_{H_2O}^{(1)}(t), \quad w^{(2)} \frac{d\bar{c}_{H_2O}^{(2)}(t)}{dt} = \bar{c}_{H_2O}^{(1)}(t) - \bar{c}_{H_2O}^{(2)}(t),$$

$$w^{(3)} \frac{dc_{H_2O}^{vh}(t)}{dt} = \bar{c}_{H_2O}^{(2)}(t) - c_{H_2O}^{vh}(t), \quad (10)$$

$$w^{(1)} \frac{\partial T_{ob}^{(1)}(t)}{\partial t} = T_g^{vih} - T_{ob}^{(1)}, \quad c_p^g \cdot \rho_g \cdot V_{ob}^{(2)} \frac{\partial T_{ob}^{(2)}(t)}{\partial t} = c_p^g \cdot \rho_g G_s (T_{ob}^{(1)} - T_{ob}^{(2)}) + Q_\Sigma,$$

$$w^{(3)} \frac{\partial T_g^{vh}(t)}{\partial t} = T_{ob}^{(2)} - T_g^{vh}, \quad (11)$$

где  $g_{ind}^{o_2}, g_{ind}^{co_2}$  – дыхательная нагрузка, создаваемая человеком по кислороду и углекислому газу, соответственно, моль/с;  $n$  – количество людей в зоне герметичного обитаемого объекта;  $V$  – объем соответствующей зоны, м<sup>3</sup>;  $G_s$  – объемный расход газовой смеси, создаваемый вентилятором хемосорбционного реактора, м<sup>3</sup>/с;  $Q_\Sigma$  – суммарные тепловыделения в герметичном обитаемом объекте, Вт; верхние индексы (1), (2), (3) соответствуют зонам I, II, III герметичного обитаемого объекта, индексы  $vh$  и  $vih$  – входу и выходу хемосорбционного реактора.

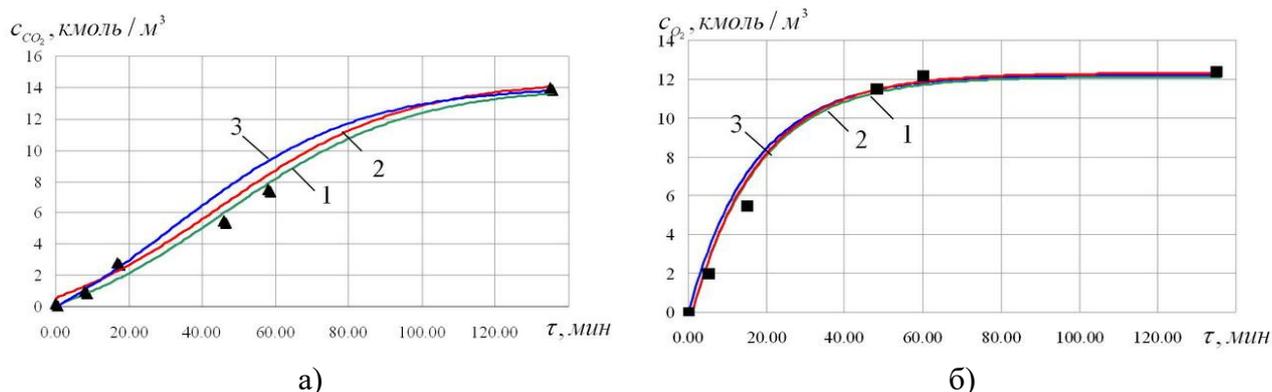
Разработанная математическая модель тепло- и массообменных процессов [5-6], дополненная соответствующими начальными и граничными условиями [7, 8], представляла собой замкнутую систему дифференциальных уравнений для решения которой использовался метод конечных разностей и неявная разностная схема [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием проточных реакторов для испытаний хемосорбента в форме пластин при исходных данных, представленных в табл. 1, были получены кривые кинетики поглощения углекислого газа и выделения кислорода (рис. 1) при различных скоростях газовой смеси  $w$  в проточном реакторе. Далее по полученным экспериментальным данным были восстановлены кинетические коэффициенты химических реакций, которые составили соответственно:  $k_1 = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ;  $k_2 = 3,76 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Полученные коэффициенты были использованы при моделировании процесса химической регенерации воздуха в герметичном обитаемом объекте.

**Таблица 1.** Исходные данные при испытании пластин хемосорбента в проточном реакторе

Параметр	Значение
$H, \text{ м}$	0,065
$B, \text{ м}$	0,038
$T_g(t=0), \text{ К}$	293
$c_{co_2}(t=0), \text{ \% об.}$	0,4
$c_{o_2}(t=0), \text{ \% об.}$	20,8



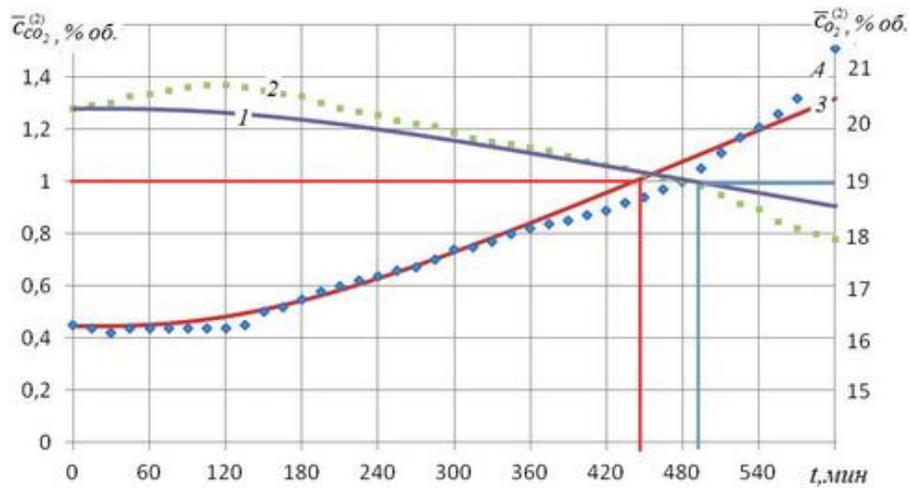
**Рис. 1.** Кинетика а) поглощения углекислого газа; б) выделения кислорода, на выходе в проточном реакторе. 1 –  $w = 0,074$  м/с, 2 –  $w = 0,103$  м/с, 3 –  $w = 0,133$  м/с.

Адекватность кинетических уравнений математической модели для герметичного обитаемого объекта проверялась сопоставлением средних значений концентраций надпероксида калия  $\bar{a}_{KO_2}$  (кружки) и диоксида углерода  $\bar{a}_{KOH}$  (треугольники) в хемосорбенте и расчетных (сплошные линии) кинетических кривых химических реакций в хемосорбционном реакторе (табл. 2, рис. 2-4).

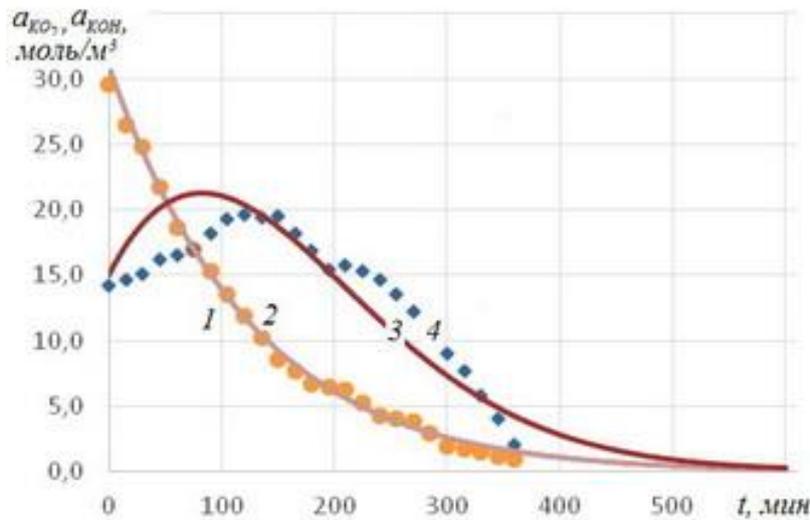
**Таблица 2.** Исходные данные для расчета процесса регенерации воздуха в герметичном обитаемом объекте

Параметр	Значение
Характеристики хемосорбционного реактора	
Толщина пластины хемосорбента $\gamma$ , м	0,004
Высота пластины хемосорбента $l$ , м	0,220
Ширина пластины хемосорбента $b$ , м;	0,140
Количество пластин в реакторе: по ширине:	4
по высоте:	4
по глубине:	4
Характеристики герметичного обитаемого объекта	
Концентрация в помещении в начальный момент времени:	
углекислого газа $c_{CO_2}(0)$ , % об.	0,4
кислорода $c_{O_2}(0)$ , % об.	20,8
Температура воздуха в начальный момент времени $T_g(0)$ , К	296,15
Соотношение объемов зон: $V_{ob}^{(I)} : V_{ob}^{(II)} : V_{ob}^{(III)}$	4:16:4
Количество людей в герметичном обитаемом объекте, $n$	4
Суммарная мощность источников тепла $Q_{\Sigma}$ , Вт	43

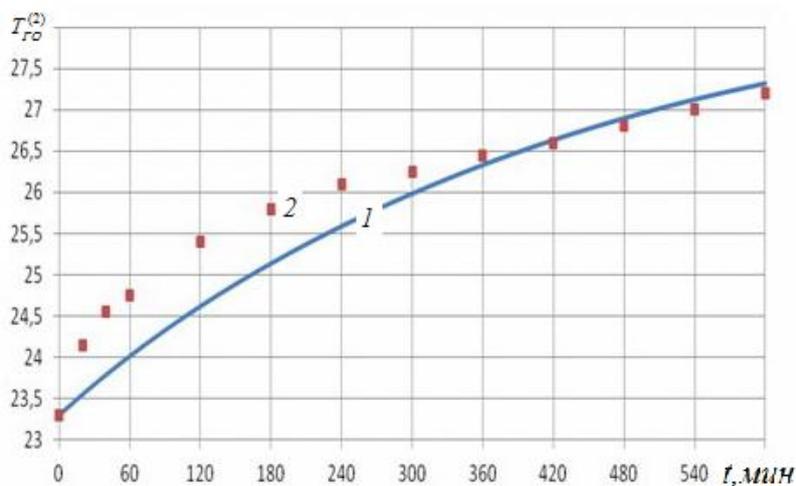
Из анализа графиков на рис. 3 следует, что время защитного действия хемосорбента по диоксиду углерода (1% об.) составляет  $\sim 435$  мин и по кислороду (19% об.)  $\sim 485$  мин.



**Рис. 2.** Динамика изменения концентраций кислорода (1, 2) и углекислого газа (3, 4) в зоне II: 1, 3 - расчет; 2, 4 – эксперимент.



**Рис. 3.** Динамика изменения содержания  $\text{CO}_2$  (1, 2) и  $\text{KOH}$  (3, 4) в хемосорбенте: 1, 3 - расчет; 2, 4 – эксперимент.

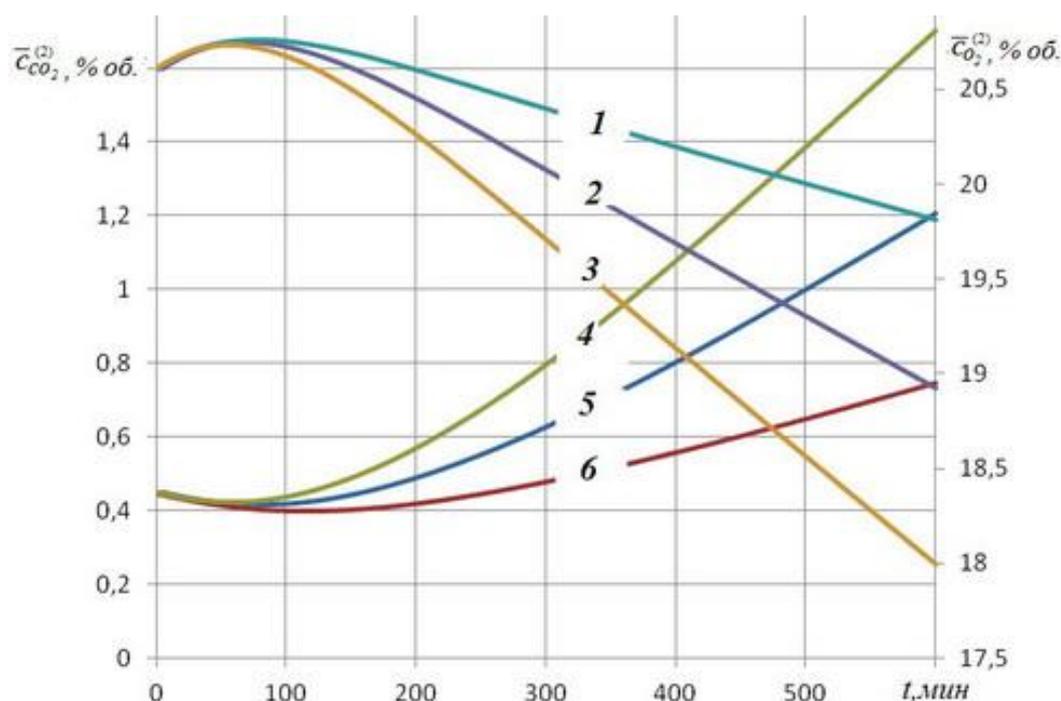


**Рис. 4.** Динамика изменения температуры в зоне нахождения людей (II): 1 – расчет, 2 – эксперимент.

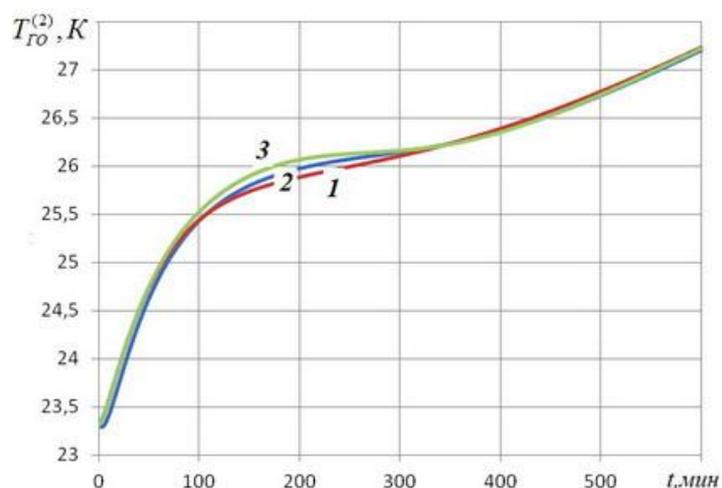
Анализ графика на рис. 4 позволяет предположить, что начальный рост температуры (период 0 - 100 мин) обусловлен экзотермическими процессами хемосорбции диоксида углерода. В герметичном обитаемом объекте основными источниками тепла являются оборудование и люди, скорость повышения температуры в помещении становится близкой к линейной (период 400 - 600 с). В течение пяти часов температура в объекте повышается на  $2,5^{\circ}\text{C}$ , а за 10 часов - на  $4,5^{\circ}\text{C}$ , что заметно снижает комфортность пребывания людей в герметичном объекте. В то же время температура в объекте не достигает уровня, опасного для жизни и здоровья человека.

Максимальное рассогласование экспериментальных и расчетных данных не превышает 18%, что позволяет с приемлемой для практики точностью использовать разработанную математическую модель для проектирования хемосорбционного реактора с оптимальными ресурсами хемосорбента, обеспечивающими в герметичном объекте заданное время защитного действия.

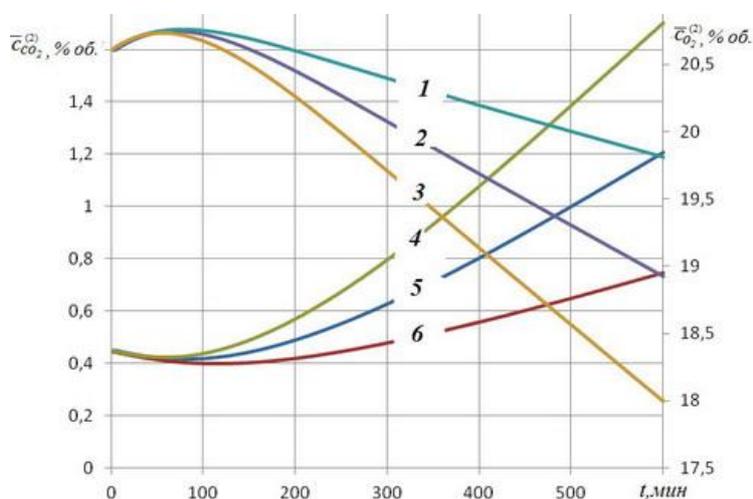
Влияние на время защитного действия хемосорбционного реактора количества людей  $n$ , находящихся в герметично обитаемом объекте, их активности  $g$ , массы регенеративного продукта  $m$  иллюстрируют графики на рис. 5-10.



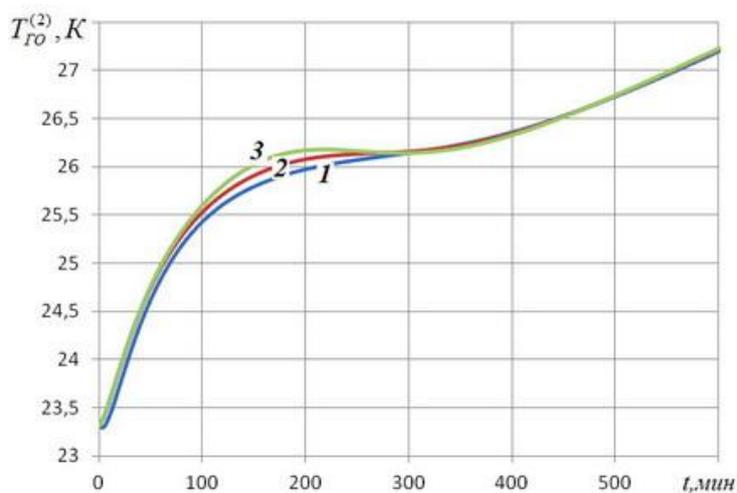
**Рис. 5.** Изменение концентрации кислорода (1-3) и углекислого газа (4-6) в герметичном обитаемом объекте в зависимости от количества людей  $n$ .  $n = 2$  (1,6), 4 (2,5), 6 (3,4).



**Рис. 6.** Изменение температуры в герметичном обитаемом объекте в зависимости от количества людей  $n$ .  $n = 2$  (1), 4 (2), 6 (3).

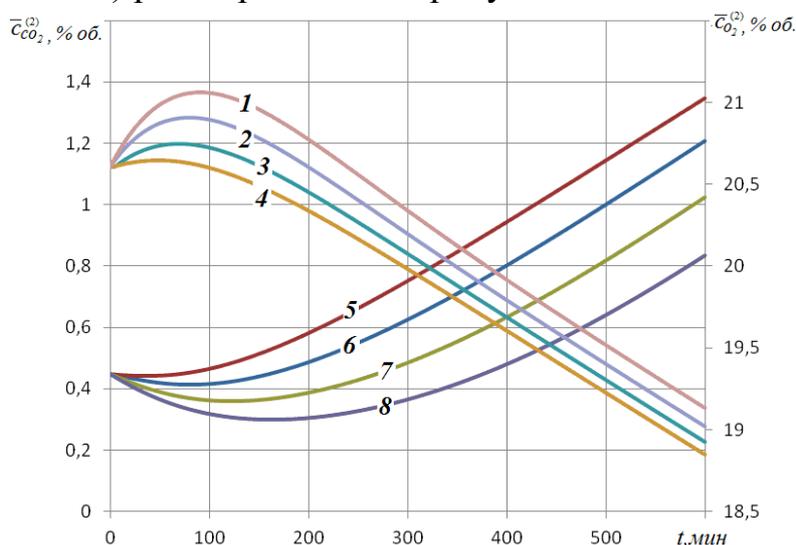


**Рис. 7.** Изменение концентрации кислорода (1-3) и углекислого газа (4-6) в герметичном обитаемом объекте в зависимости от режима дыхания людей  $g$ .  $g = 25$  (1,6), 40 (2,5), 60 (3,4), л/мин.

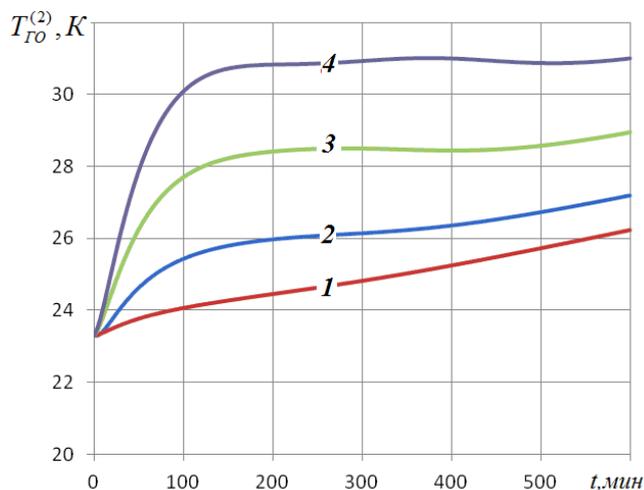


**Рис. 8.** Изменение температуры в герметичном обитаемом объекте в зависимости от режима дыхания людей  $g = 25$  (1), 40 (2), 60 (3), л/мин.

Анализ графиков позволяет сделать вывод, что время защитного действия хемосорбционного реактора нелинейно зависит от количества людей  $n$ , находящихся в нем. При увеличении количества людей с 4 до 6 человек (и, соответственно, нагрузки на хемосорбционный реактор), время защитного действия сокращается на 37%. Сравнение режимов дыхания человека: нормального (25 л/час), при волнении или легкой нагрузке (40 л/час), в стрессовых условиях (60 л/час) показало, что переход от нормально режима к режиму при стрессовых условиях (при неизменном количестве человек, находящихся в обитаемом объекте) приводит к снижению времени защитного действия хемосорбционного реактора до 75%. При этом температура в помещении также поднимается до опасного для человека уровня (рис. 8). Из рис. 9, 10 видно, что для обеспечения заданного времени защитного действия хемосорбционного реактора при увеличении дыхательной нагрузки в 2 раза необходимо в среднем пропорциональное увеличение массы (и соответственно, площади поверхности) регенеративного продукта.



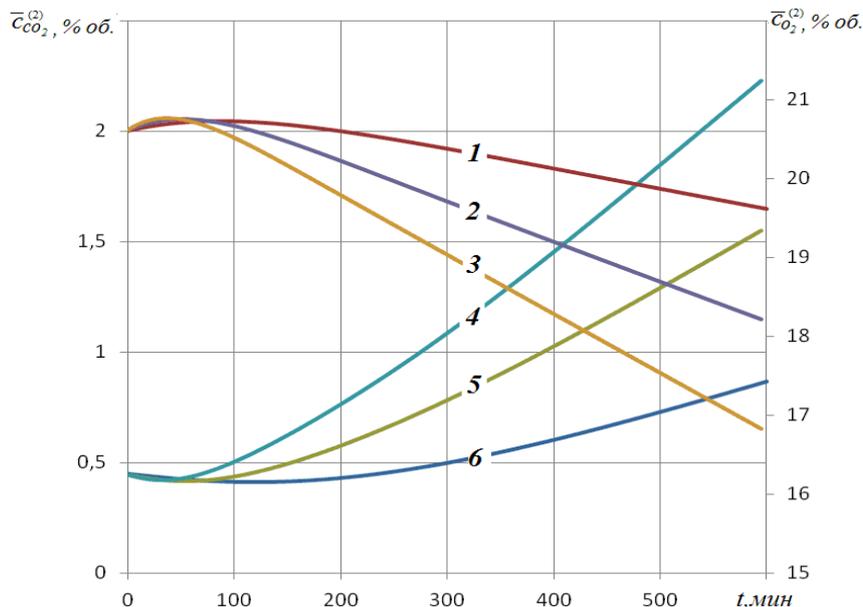
**Рис. 9.** Изменение концентрации кислорода (1-4) и углекислого газа (5-8) в герметичном обитаемом объекте в зависимости от массы хемосорбента  $m$ .  $m = 1$  (4,5), 3 (3,6), 6 (2,7), 9 (1,8), кг.



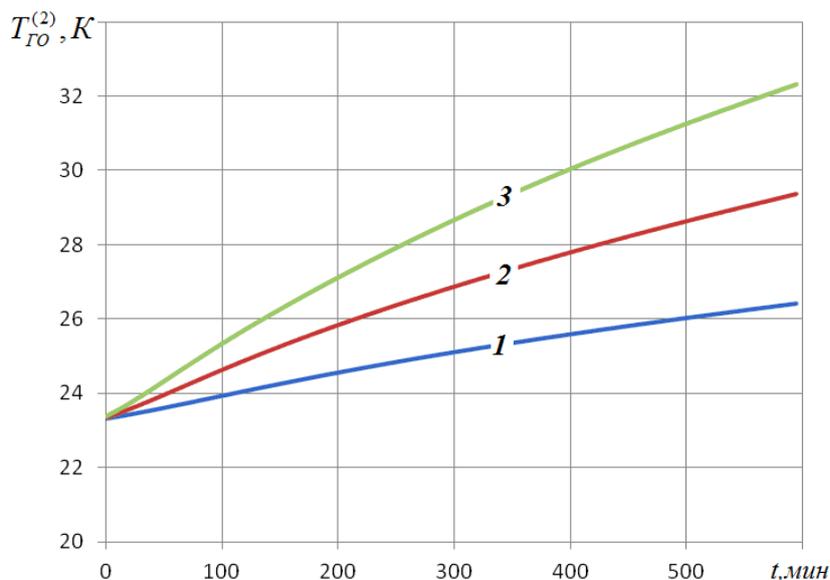
**Рис. 10.** Изменение температуры в герметичном обитаемом объекте в зависимости от массы хемосорбента  $m = 1$  (1), 3 (2), 6 (3), 9 (4), кг.

Изменение концентрации углекислого газа и кислорода при различных значениях объема герметичного обитаемого объекта и соотношений зон представлены на рис. 11-15.

Проведен анализ динамики изменения концентраций кислорода и углекислого газа при одинаковой нагрузке  $n, g$  и обеспечении условий:  $c_{CO_2}^{TO(2)}(x,t) \leq 1\%$  об. и  $c_{O_2}^{TO(2)}(x,0) \geq 19\%$  об. путем периодической замены блока химической регенерации воздуха (БХРВ) для значений герметичного объема 24 м<sup>3</sup>, 18 м<sup>3</sup>, 12 м<sup>3</sup>.

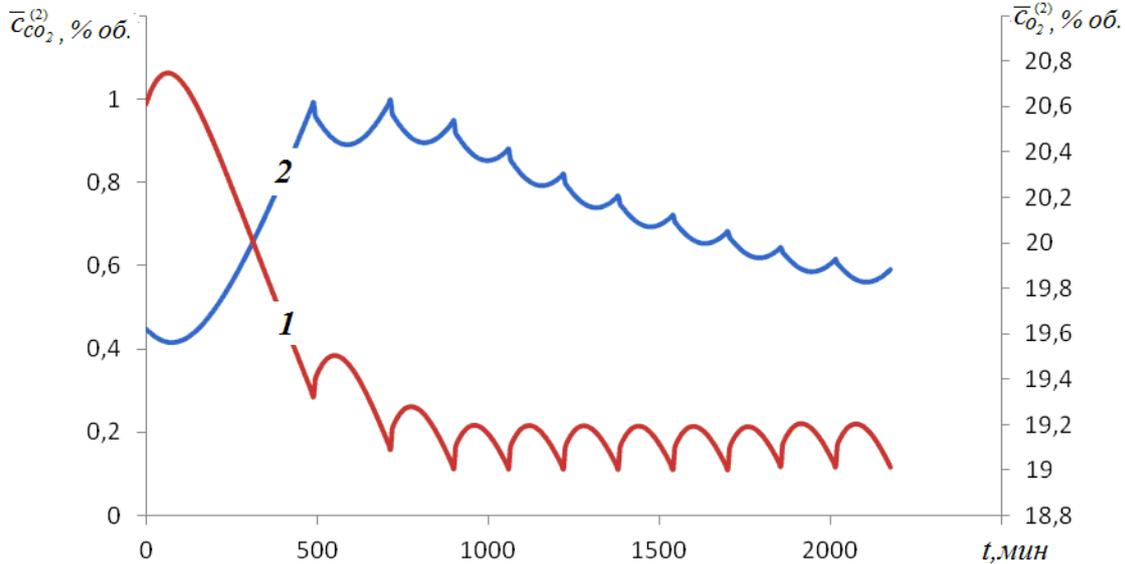


**Рис. 11.** Изменение концентрации кислорода (1-3) и углекислого газа (4-6) в герметичном обитаемом объекте в зависимости от соотношения объемов зон  $V_{(I)}-V_{(II)}-V_{(III)}$  герметичного обитаемого объекта. 6-24-6 (1,6), 3-12-3 (2,5), 2-8-2 (3,4), м<sup>3</sup>.

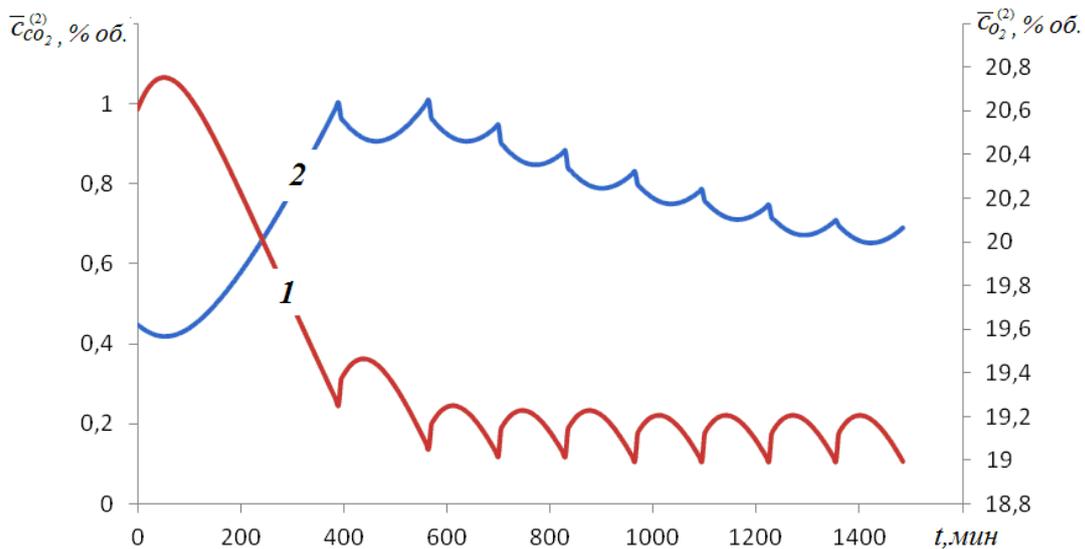


**Рис. 12.** Изменение температуры в герметичном обитаемом объекте в зависимости от соотношения объемов зон  $V_{(I)}-V_{(II)}-V_{(III)}$  герметичного обитаемого объекта. 6-24-6 (1), 3-12-3 (2), 2-8-2 (3), м<sup>3</sup>.

С уменьшением объема герметичного обитаемого объекта пропорционально уменьшается время защитного действия хемосорбционного реактора, при этом периодичность замены БХРВ увеличивается: для объема 18 м<sup>3</sup> - 9 замен (рис. 14), для объема 12 м<sup>3</sup> - 13 замен (рис. 15). Влияние соотношения объемов между зонами иллюстрируют рис. 14, 15.



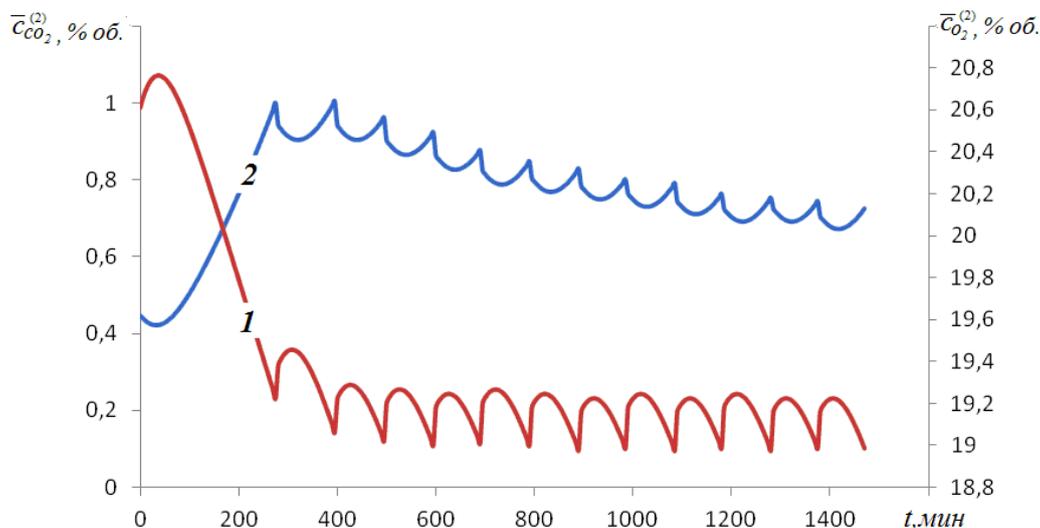
**Рис. 13.** Изменение концентрации кислорода (1) и углекислого газа (2) в герметичном обитаемом объекте при соотношении объемов зон  $V_{(I)}-V_{(II)}-V_{(III)}$  герметичного обитаемого объекта 8-8-8, м<sup>3</sup>.



**Рис. 14.** Изменение концентрации кислорода (1) и углекислого газа (2) в герметичном обитаемом объекте при соотношении объемов зон  $V_{(I)}-V_{(II)}-V_{(III)}$  герметичного обитаемого объекта 3-12-3, м<sup>3</sup>.

Несмотря на больший объем герметичного обитаемого объекта (24 м<sup>3</sup>, рис. 14), распределение зон в соотношении 8-8-8 приводит к необходимости замены БХРВ 11 раз (против 9 замен БХРВ для герметичного обитаемого объекта объемом 18 м<sup>3</sup> и соотношения зон 3-12-3, рис. 14). Таким образом,

соотношение объемов зон в герметичном обитаемом объекте значительно влияет на время защитного действия хемосорбционного реактора и является источником неопределенности при решении задачи проектирования.



**Рис. 15.** Изменение концентрации кислорода (1) и углекислого газа (2) в герметичном обитаемом объекте при соотношении объемов зон  $V_{(I)}-V_{(II)}-V_{(III)}$  герметичного обитаемого объекта 2-8-2, м<sup>3</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием математической модели процесса регенерации воздуха в хемосорбционном реакторе исследована динамика изменения концентрации диоксида углерода, кислорода и температуры в герметично обитаемом объекте в зависимости от времени и нагрузки. Установлено, что время защитного действия хемосорбционного реактора нелинейно зависит от количества людей, находящихся в нем. Для обеспечения заданного времени защитного действия хемосорбционного реактора при увеличении дыхательной нагрузки в 2 раза необходимо в среднем пропорциональное увеличение массы (и, соответственно, площади поверхности) регенеративного продукта.

Установлена пропорциональная зависимость между объемом герметичного обитаемого объекта и временем защитного действия хемосорбционного реактора при одинаковой нагрузке. Установлено влияние соотношения объемов зон в герметичном обитаемом объекте на частоту замены блоков химической регенерации воздуха.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках проектной части (ГЗ № 10.3533.2017/ПЧ).*

Список литературы:

1. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов. М.: Изд. дом «Спектр», 2016. 204 с.

2. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин С.Б., Дорохов Р.В., Симаненков Э.И., Плотников М.Ю., Родаев В.В. // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2012. Т. LVI, № 5-6. С. 130.
3. Дворецкий С.И., Плотников М.Ю., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20. № 2. С. 292.
4. Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. Нанокристаллический регенеративный продукт. М.: Изд. дом «Спектр», 2014. 120 с.
5. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Плотников М.Ю., Толстых С.Г. // Материалы международной научно-практической конференции В.И. Вернадский: устойчивое развитие регионов. Тамбов, 2016. С. 139.
6. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Туголуков Е.Н. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2012. Т. 18. № 1. С. 182.
7. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2010. № 4-6. С. 310.
8. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 3. С. 411.
9. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 735 с.

---

## RESEARCH OF AIR REGENERATION PROCESS IN HABITABLE AIRTIGHT VOLUME

*D. S. Dvoretzky<sup>1</sup>, E. I. Akulinin<sup>1</sup>, S. G. Tolstykh<sup>1</sup>, M. Y. Plotnikov<sup>2</sup>,  
and S. I. Dvoretzky<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russia,  
\*e-mail: sdvoretzky@tstu.ru

<sup>2</sup>ОАО Korporatsiya Roskhimzashchita, Tambov, Russia

Received April 13, 2017

**Abstract** – Using the previously developed mathematical model for air regeneration process in a chemisorption reactor installed in a sealed habitable volume, the authors studied the dynamics of changes of concentration of carbon dioxide and oxygen, and temperature in the airtight habitable volume, depending on time and respiratory load values for the chemisorption reactor. The influence of volume of the sealed habitable object and the ratio of its zones on the time of the protective action of the reactor under the same load was studied.

*Keywords:* air regeneration process, habitable sealed volume, mathematical model, chemisorption reactor, time of protective effect.

## АНТИВИРУСНОЕ И ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

*М. М. Зубаиров<sup>1</sup>, Ю. О. Селянинов<sup>1\*</sup>, А. В. Роцин<sup>2</sup>, П. С. Хохлов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной вирусологии и микробиологии Россельхозакадемии, пос. Вольгинский, Владимирская область, Россия,  
\*e-mail: yusel1@yandex.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2017

Изучено антивирусное (вирусстатическое) действие 127 производных фосфонуksусной кислоты в культуре клеток костного мозга свиней, из которых для изучения лечебно-профилактического действия было отобрано и испытано 16 веществ. На основе анализа данных об эффективности синтеза, воспроизводимости и лечебной активности при африканской чуме свиней (АЧС) были отобраны три соединения - фосфонуksусная кислота, комплекс фосфонуksусной кислоты с 7-амино-1,3,5-триазаадамантаном (А-14) и калиевая пиридиновая соль фосфонуksусной кислоты (Ф-230), которые предохраняли от гибели более 80% зараженных животных при 100% гибели в контроле. Применение фосфонуksусной кислоты в комплексе с метисазоном в условиях микроэпизоотии предохраняло от гибели всех подсвинков, бывших в контакте с больными, при 100% гибели животных, которым соединение не вводили. Показана возможность (отработаны дозы, сроки и кратности введения химиопрепаратов) для снятия вирусносительства при АЧС. Установлена возможность получения типоспецифических сывороток, минуя процесс аттенуации вирулентных штаммов. Это позволяет сократить время получения сыворотки в 3-12 раз, что имеет важное значение для серотипирования вируса, так как для аттенуации отдельных штаммов требуется от 6 до 12 и более месяцев. Результаты дают возможность разработки рекомендаций и мероприятий по борьбе с АЧС.

*Ключевые слова:* антивирусная активность, вирусстатическое действие, лечебно-профилактическое действие, максимально переносимая доза, минимальная эффективная доза, химиотерапевтический индекс, африканская чума свиней, фосфонуksусная кислота, метисазон.

### ВВЕДЕНИЕ

Африканская чума свиней – острая, особо опасная болезнь для европейских пород свиней и диких кабанов, вызывающая 100%-ную гибель животных. Возбудителем болезни является ДНК-содержащий вирус, единственный представитель семейства *Asfarviridae*. Геном вируса представлен двухцепочечной ДНК размером 170-190 тысяч пар оснований. В настоящее время известно 22 генотипа вируса и 9 сероиммунотипов. Большие экономические потери при АЧС складываются не только из-за гибели восприимчивого поголовья, но и в связи с запретом на перемещение любой

животноводческой продукции в неблагополучном регионе и карантинными мероприятиями. С момента заноса вируса АЧС в РФ в 2007 г., вопреки предпринимаемым мероприятиям, вирус продолжает распространяться с юга страны к ее центру и дальше на север.

Показано, что при АЧС единственным эффективным методом борьбы с болезнью является депопуляция восприимчивых животных в очаге инфекции и на прилегающей территории. Это обусловлено отсутствием средств специфической профилактики при АЧС и длительным или пожизненным вирусоносительством.

При болезнях вирусной этиологии наиболее эффективным методом предотвращения болезни является применение вакцинных препаратов, но как было указано, против АЧС они не разработаны. Другим способом борьбы с вирусными болезнями являются химиотерапия и химиопрофилактика. Так, для лечения и профилактики оспы в 70-е годы был предложен препарат метисазон (марборан), который подавлял синтез поздних белков [1], для лечения гриппа был предложен мидантан (адамантамин, амантадин, симметрел и ремантадин), которые подавляли синтез вирусиндуцированной РНК-зависимой РНК полимеразы, вирусспецифических РНК и полипептидов и, следовательно, образование зрелых вирусных частиц [2], препарат триазамирин, который проходит клиническую апробацию [3], а для лечения герпеса применяют ацикловир, подавляющий синтез вирусспецифической ДНК-полимеразы [4]. Поскольку «специфической» мишенью для химиопрепаратов у ДНК-содержащих вирусов является ДНК-полимераза, рядом авторов [5-9] в качестве лечебного средства была испытана фосфонуксусная кислота (ФУК), являющаяся эффективным ингибитором активности указанного фермента. ФУК была одинаково эффективна как в опытах на культурах клеток, так и на животных. Поскольку вирус АЧС относится к ДНК-содержащим вирусам, для нас представляло интерес оценить эффективность ФУК в отношении лечебно-профилактического действия ФУК при этой инфекции.

На основании изложенного, целью исследований являлась разработка подходов к лечению и профилактики африканской чумы свиней с использованием ФУК и ее производных.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали эпизоотические вирусы африканской чумы свиней (АЧС) штамм «Л-57» - 1 серотипа и штамм «Ф-32» - 4 серотипа в виде вирусосодержащей культуральной жидкости с титром  $10^{6,5} - 10^{7,5}$  ГАЕ<sub>50</sub>/см<sup>3</sup>. Для культивирования вируса АЧС использовали культуру клеток костного мозга свиней (ККМС), ростовую и поддерживающую среду Игла-МЕМ. Штаммы вируса АЧС были получены из Государственной коллекции микроорганизмов, вызывающих особо опасные, опасные и не встречающиеся на территории страны болезни животных, ГНУ ВНИИВВиМ Россельхозакадемии.

Лечебно-профилактическое действие испытывали на подсвинках породы «Белая крупная» с живой массой тела 20-25 кг.

Фосфонуксусную кислоту (ФУК) и 127 ее производных с органическими кислотами, эфирами, солями щелочных металлов, аминными солями, аминокалиевыми солями, солями аминокислот, синтезировали во ВНИИ фитопатологии Россельхозакадемии. Метисазон ( $N_1$ -метилизатин- $\beta$ -тиосемикарбазон, марборан) был произведен заводом «Акрихин».

Для определения инфекционной активности вируса АЧС готовили десятикратные последовательные разведения вирусосодержащей крови на среде Игла-МЕМ (с  $10^{-1}$  до  $10^{-8}$ ), которые вносили в 4 чашки Карреля с 3-х суточной культурой клеток костного мозга свиней. Инфицированную ККМС инкубировали при  $(37 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  в течение 72-144 часов. Наличие вируса в инфицированной культуре клеток определяли по феномену гемадсорбции (адсорбция эритроцитов свиней на инфицированных вирусом АЧС клетках). Титр вируса рассчитывали по методу Кербера в модификации И.П. Ашмарина и выражали в  $\lg \text{ГAE}_{50}/\text{см}^3$ .

Скрининг соединений проводили в культуре клеток в определенной последовательности по следующим критериям – оценка максимально-переносимой дозы (МПД) и минимально-эффективной дозы (МЭД).

Для установления химиотерапевтического индекса (ХТИ), использовали производное от соотношения МПД/МЭД, т.е.  $\text{ХТИ} = \text{МПД}/\text{МЭД}$ .

За МПД соединений принимали 50%-ную дозу, которая при инкубировании в течение 72 часов не вызывала дегенеративных изменений в культуре клеток. За МЭД принимали дозу, подавляющую репродукцию вируса в ККМС не менее чем на  $1,5 \lg \text{ГAE}_{50}/\text{см}^3$ .

При испытании вирусстатического действия соединений ККМС инфицировали вирусом АЧС в дозе  $100 \text{ГAE}_{50}$  и инкубировали при  $37^\circ\text{C}$ . Соединения в различных дозах вносили в ККМС через 1-1,5 часа после заражения. На каждую дозу соединения брали по 4 чашки Карреля с ККМС. После внесения соединений чашки с ККМС инкубировали при  $37^\circ\text{C}$  в течение 72-144 часов до четкого проявления адсорбции эритроцитов на ККМС. Контролями служили ККМС, инфицированная вирусом, интактная культура клеток и ККМС, обработанная только испытываемыми химическими соединениями.

Вирусстатическое действие определяли по разнице титров вируса в опытных и контрольных культурах клеток, которое выражали в  $\lg \text{ГAE}_{50}/\text{см}^3$ .

Для полной характеристики ингибирующего действия соединений определяли химиотерапевтический индекс (ХТИ). Препараты с ХТИ больше 4 испытывали на животных.

Для изучения лечебно-профилактического действия препаратов подсвинков заражали внутримышечно вирусом АЧС 1 серотипа штамм «Л-57» в дозе  $100 \text{ГAE}_{50}/\text{см}^3$ . Испытуемые соединения вводили одновременно с заражением подсвинков внутримышечно, а метисазон - с кормом. Количество и кратность введения препаратов варьировали в зависимости от целей экспериментов, но не более, чем 7-14 введений за весь период лечения. Метисазон задавали с кормом в дозе 50 мг/кг массы тела в течение 5-7 дней. Эффективность лечебно-профилактического действия оценивали по

следующим критериям: количество выживших животных, тяжесть клинических признаков, продолжительность периода болезни и накопление вируса в крови по сравнению с контролем. Специфичность гибели животных подтверждали патолого-анатомическим обследованием и выявлением возбудителя в крови.

Для изучения профилактического действия производных ФУК с метисазоном в условиях смоделированной микроэпизоотии одного подсвинка заражали внутримышечно вирусом АЧС 4 серотипа штамм Ф-32 в дозе 10000 ГАЕ<sub>50</sub> и помещали в станок с интактными животными. Соединения начинали вводить интактным животным с момента повышения температуры тела у зараженного животного. Контролем заражаемости служили чистые животные, которым соединения не вводили. Эффективность профилактического действия соединений оценивали по количеству выживших животных, тяжести течения болезни и накоплению вируса в крови.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Изучение вирусстатического (ингибирующего) действия производных ФУК на вирус АЧС *in vitro*

Поскольку в доступной литературе нам не удалось обнаружить данных по взаимосвязи химическая структура-антивирусное действие ФУК и его производных, было синтезировано 127 соединений ФУК: с органическими кислотами – 9, эфирами – 27, солями щелочных металлов – 12, аминными солями – 41, амино-калиевыми солями – 12, солями аминокислот – 26. Вирусстатическое действие определяли по снижению уровня вируса АЧС по сравнению с контролем и величине ХТИ. Активными считали соединения, ингибирующие репродукцию вируса в ККМС не менее чем на 1,5 lg ГАЕ<sub>50</sub>/см<sup>3</sup> и имеющие ХТИ не ниже 4. Результаты исследования вирусстатического действия наиболее активных соединений представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что практически все аминные комплексы, соли и эфиры ФУК проявили высокую ингибирующую активность *in vitro* в отношении вируса АЧС и имели ХТИ от 20 до 400. Наиболее активными были соединения Ф-612, Ф-611, Ф-751 и АИ-41, которые имели ХТИ = 300-400.

Из 127 производных ФУК выраженным вирусстатическим действием обладали 96 веществ или 75,5%, что является высоким показателем в скрининге соединений по антивирусной активности и показывает правильность пути избранного направленного синтеза среди производных ФУК.

**Таблица 1.** Вирусстатическое действие ФУК и ее производных на вирус АЧС в ККМС

№ п/п	Шифр вещества	МПД мкг/мл	Степень подавления репродукции в $\lg \Gamma A E_{50} / \text{см}^3$	МЭД мкг/мл	Степень подавления репродукции в $\lg \Gamma A E_{50} / \text{см}^3$	ХТИ
1.	ФУК	1000,0	7,25	5,0	1,75	200
2.	Ф-464	500,0	7,25	5,0	2,75	100
3.	Ф-473	500,0	6,5	10,0	3,0	50
4.	Ф-471	3000,0	6,5	25,0	2,0	120
5.	Ф-477	2000,0	7,25	25,0	3,75	80
6.	АИ-2	500,0	6,5	5,0	3,5	100
7.	Ф-230	2000,0	7,0	10,0	4,0	200
8.	Ф-508	500,0	6,5	5,0	2,5	100
9.	Ф-607	2000,0	7,5	25,0	3,5	80
10.	Ф-608	500,0	7,5	10,0	2,0	50
11.	Ф-609	2000,0	7,5	10,0	2,0	200
12.	Ф-610	1000,0	7,5	5,0	2,5	200
13.	Ф-611	2000,0	7,5	5,0	2,0	400
14.	Ф-612	1500,0	7,5	5,0	4,5	300
15.	Ф-613	100,0	7,5	5,0	4,5	20
16.	Ф-631	500,0	7,25	5,0	2,75	100
17.	Ф-633	500,0	7,25	5,0	2,25	100
18.	Ф-636	500,0	6,25	5,0	2,75	100
19.	Ф-646	500,0	6,5	5,0	2,25	100
20.	Ф-641a	1500,0	6,5	10,0	2,5	150
21.	АИ-41	2000,0	6,5	5,0	2,5	400
22.	ША-11	500,0	6,5	5,0	2,5	100
23.	ША-13	500,0	6,5	5,0	2,5	100
24.	Ф-751	2000,0	7,5	5,0	2,5	400

### Лечебно-профилактическое действие ФУК и ее производных *in vivo* на подсвинках, зараженных вирусом АЧС

На основании анализа данных, полученных *in vitro*, был проведен направленный синтез 16 наиболее активных и перспективных в синтезе соединений среди производных ФУК, а также испытано их лечебно-профилактическое действие на подсвинках. Соединения вводили внутримышечно и с кормом 1 раз в сутки в течение 7-14 дней. Эффективность соединений или их комбинаций оценивали по выживанию животных, клиническому проявлению болезни и виремии. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что из 16 производных ФУК в комплексе с метисазоном, 9 или 56,22% обладали лечебно-профилактическим действием на подсвинках, зараженных вирусом АЧС, что подтверждает правильность выбранного пути направленного синтеза среди производных ФУК. Наиболее активными были соединения фосфонуксусная кислота (ФУК), комплекс фосфонуксусной кислоты с 7-амино-1,3,5-триазаадамантаном (А-14) и калиевая пиридиновая соль фосфонуксусной кислоты (Ф-230), в комплексе с метисазоном, которые предохраняли 80, 80 и 85,7%, соответственно. Необходимо отметить, что соединение Ф-230 вводили в течение 7 суток вместо

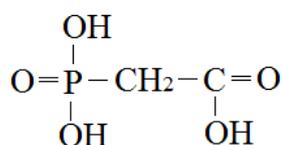
14. В отличие от ФУК, соединения Ф-230 и А-14 были не реактогенны и не вызывали местных стерильных абсцессов при внутримышечном введении.

**Таблица 2.** Лечебно-профилактическое действие ФУК и ее производных

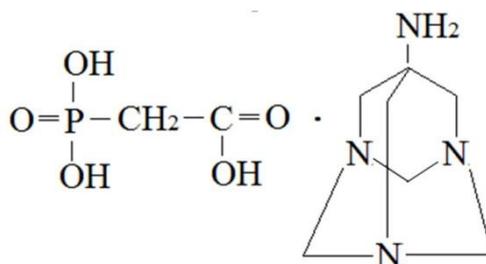
№ п/п	Соединения (шифр)	Доза соединения мг/кг	Количество введений	Способ введения	Кол-во животных в опыте	Выжило/% выживания	Сроки гибели (сутки)
1	ФУК метисазон	100,0 50,0	14 7	в/м* с/к*	30	24/80	12-15
2	А-14 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	30	24/80	12-15
3	Ф-230 метисазон	200,0 50,0	7 7	в/м с/к	14	12/85,7	12-16
4	Ф-468 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	9-11
5	Ф-470 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	7-9
6	Ф-464 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	7-9
7	Ф-476 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	6-8
8	Ф-470 метисазон	500,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	8
9	Ф-473 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	15-18
10	Ф-631 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	2	-
11	Ф-636 метисазон	200,0 50,0	14 7	в/м с/к	2	0	16-18
12	Ф-609 метисазон	200,0 50,0	10 7	в/м с/к	4	3/75,0	18
13	Ф-612 метисазон	200,0 50,0	10 7	в/м с/к	6	2/33,3	14-16
14	Ф-614 метисазон	200,0 50,0	10 7	в/м с/к	2	2	-
15	Ф-675 метисазон	200,0 50,0	8 7	в/м с/к	2	0	12-13
16	Ф-103 метисазон	100,0 50,0	10 7	в/м с/к	2	0	14-15
17	Контроль	-	-	-	12	0	5-8

\*в/м – внутримышечное введение, \*\*с/к - введение с кормом

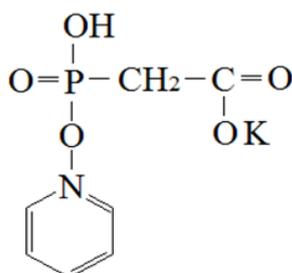
Структуры трех наиболее активных соединений приведены на рисунке 1.



Фосфонукусная кислота (ФУК)



Комплекс фосфонуksусной кислоты с 7-амино-1,3,5-триазаадамантаном (А-14)



Калиевая пиридиновая соль фосфонуksусной кислоты (Ф-230)

**Рис. 1.** Химические формулы трех отобранных соединений с наиболее эффективным лечебно-профилактическим действием.

### Профилактическое действие ФУК и метисазона в условиях микроэпизоотии

Одним из наиболее вероятных способов заражения животных в природных условиях вирусом АЧС является контактный. Поэтому нами были смоделированы условия, наиболее приближенные к естественным – микроэпизоотия, вызванная контактным способом заражения.

Лечебно-профилактическое действие ФУК и метисазона изучали на 10 головах подсвинков в условиях вивария. Для снижения кислотности ФУК (рН 3,0) ее разводили в трис-буфере в соотношении 1 : 2, при этом величина рН раствора была равна 6,0. Раствор ФУК вводили внутримышечно в дозе 100,0 мкг/кг, а метисазон – с кормом в дозе 50,0 мкг/кг массы тела.

Результаты представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Профилактическое действие соединений в условиях микроэпизоотии

№	Группы животных	Доза соединения, мг/кг	Кратность введения	Способ заражения	Кол-во животных/выжило голов	Сроки наблюдения (сут)	Титр вируса у павших lgГАЕ <sub>50</sub> /см <sup>3</sup>
1	ФУК-трис + метисазон	100,0 50,0	14 7	Контактный	7/7	21	-
2	Контроль заражаемости	-	-	Контактный	2/0	14-15	6,5
3	Контроль вируса	10000 ГАЕ 50 Штамм Ф-32	-	в/м*	1/0	9	7,0

\*в/м – внутримышечное введение

Из данных таблицы 3 видно, что применение ФУК на трис-буфере в комплексе с метисазоном предохраняло от гибели всех использованных в опыте подсвинков, бывших в контакте с больными, при 100% гибели животных, которым соединение не вводилось. Результаты этого эксперимента свидетельствуют о подавлении репродукции вируса АЧС в организме зараженных подсвинков при циркуляции ФУК в крови в терапевтической дозе.

### **Влияние химиопрепаратов на уровень вирусносительства при АЧС**

Установлено, что некоторые изоляты вируса АЧС способны к длительной персистенции в организме свиней, являясь потенциальным очагом эпизоотии. Поэтому санация организма от вируса является весьма актуальной. Кроме того проблема снятия вирусносительства обусловлена соображениями санитарного порядка, эпизоотической опасностью таких животных при убойе и использовании мясопродуктов.

Поэтому нами была изучена возможность санации организма свиней от АЧС с помощью химиопрепаратов. В опытах были использованы 22 головы подсвинков, предварительно инокулированных аттенуированными штаммами вируса АЧС «ФК-135» в количестве 15 голов, «МК- 262» в количестве 7 голов, и в последующем контрольно зараженных вирулентными штаммами «Ф-32» и «М-78», соответственно. Химиопрепараты ФУК вводили подсвинкам внутримышечно в дозе 100,0 мг/кг, а метисазон с кормом в дозе 50,0 мг/кг. Результаты представлены в таблице № 4.

**Таблица 4.** Влияние химиопрепаратов на уровень вирусносительства при АЧС

№ п/п	Аттенуированные штаммы/ кол-во животных (гол)	Срок после КЗ (сутки)	Титр вируса в крови lgГAE <sub>50</sub> /см <sup>3</sup>	Доза препаратов мг/кг	Титр вируса после 4-х введений в 3-х пассажах lg ГAE <sub>50</sub> /см <sup>3</sup>	Титр вируса после 8-х введений в 3-х пассажах lg ГAE <sub>50</sub> /см <sup>3</sup>
1	ФК-135/15	20-25	1,75-3,0	ФУК-100,0	0	0
2	МК-262/7	20-25	3,75-4,0	+ Метисазон- 50,0	1,25-2,0	0

Из данных таблицы видно, что на 20-25 сутки после контрольного заражения при наличии вируса в крови в титре 1,75-3,0 lg ГAE<sub>50</sub>/см<sup>3</sup>, достаточно 4-х введений химиопрепаратов ФУК и метисазона, после чего вирус не обнаруживался в крови, лимфоузлах и селезенке в 3-х последовательных пассажах в ККМС. Если титр вируса в крови у животных находился в титре 3,75-4,0 lg ГAE<sub>50</sub>/см<sup>3</sup>, то после 4-х введений химиопрепаратов его титр снижался на 1,25-2,0 lg ГAE<sub>50</sub>/см<sup>3</sup>, а после 8-ми введений – не обнаруживался в 3-х последовательных пассажах в ККМС.

Таким образом, показана возможность (отработаны дозы, сроки и кратности введения химиопрепаратов) снятия вирусносительства у животных при АЧС. Последствие введения химиопрепаратов имеет важное практическое значение. Результаты данных экспериментов могут быть использованы в различных исследованиях при разработке мер борьбы и средств специфической профилактики, а также для соблюдения мер санитарной безопасности при убойе животных в угрожаемой зоне и переработке мясо продуктов.

### **Влияние ФУК на формирование протективного иммунитета при АЧС**

В разработке мер борьбы с инфекционными болезнями сельскохозяйственных животных определенное значение может иметь комбинированное применение вакцин и химиопрепаратов, т.е. химиопрепарат должен защищать животных в период начала формирования иммунитета, создаваемого вакциной.

С целью определения возможности влияния ФУК на формирование протективного иммунитета при АЧС проведены эксперименты на 12 головах подсвинков, разбитых на 3 группы. Животным 1 и 2 групп (по 5 голов) была введена эмульгированная вакцина ФК-135 в объеме 1 мл внутримышечно, затем подсвинкам 1 группы в течение 7 суток вводили ФУК в дозе 100 мг/кг массы тела 1 раз в сутки, 3 группа (2 головы) – контрольная. Контрольное заражение вирусом АЧС штамм Ф 32 в дозе 10000 ГАЕ 50 было проведено на 10 сутки после вакцинации. В результате контрольного заражения из 5 голов животных 1 группы на 12 сутки пал один подсвинок. Во второй группе падежа животных не наблюдалось. В контрольной группе пали все животные на 7 сутки. Известно, что ФУК подавляет синтез вирусного фермента ДНК-полимеразы, что должно приводить к нарушению формирования полноценных вирионов.

Однако результаты данного эксперимента свидетельствуют о том, что, несмотря на одновременное введение аттенуированного штамма «ФК-135» с ФУК, у подсвинков индуцировался протективный иммунитет: из 5 животных 1 группы после контрольного заражения выжило 4 головы.

### **Разработка схем получения типоспецифических сывороток при АЧС с использованием ФУК**

В настоящее время установлено, что вирус АЧС гетерогенен в серо- и генотиповом отношении. На данный момент в коллекции ГНУ ВНИИВВиМ имеются паспортизированные штаммы 8 серотипов и 5 генотипов [10].

Для определения серотипа вновь выделяемых изолятов применяется реакция задержки гемадсорбции для постановки, которой необходимо наличие серотипоспецифических сывороток. Однако процесс получения указанных сывороток длителен и затратен, т.к. требуется проведение многократной иммунизации свиней аттенуированными штаммами вируса АЧС, которая может продолжаться до 60 и более дней. Кроме того, получение аттенуированного референс штамма может занимать 2 и более года. С целью сокращения сроков получения типоспецифических сывороток, содержащих

антитела, задерживающие гемадсорбцию при АЧС, и снижения отхода животных при иммунизации были использованы химиопрепараты, обладающие лечебно-профилактическим действием.

Отработаны две схемы получения типоспецифических сывороток с использованием ФУК.

Первая схема: получение типоспецифических сывороток на основе введения аттенуированных штаммов с последующим контрольным заражением на фоне введения ФУК. Данная схема была апробирована с вирусами 1, 2, 3 и 4 серотипов. На основе этой схемы было получено несколько серий сывороток 2 и 4 серотипов с титрами 1 : 160-1 : 640.

Вторая схема основана на лечении ФУК животных, зараженных свежeweыделенными изолятами вируса АЧС. Серотипоспецифические сыворотки получали на 30 сутки после начала эксперимента. По такой схеме были получены типоспецифические сыворотки на изоляты Родезия, Килан, Девис в титре от 1 : 40 до 1 : 160.

При указанных способах получения типоспецифических сывороток максимальные затраты времени составляют около 60 дней, а сохранность животных достигает 80%.

Проведенными исследованиями показана возможность получения типоспецифических сывороток, минуя процесс аттенуации вирулентных штаммов, что позволяет сократить время приготовления в 3-12 раз, т.к. для аттенуации отдельных штаммов требуется от 6 до 12 и более месяцев.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных литературы и предварительных результатов собственных исследований по изучению противовирусного действия *in vitro* химических соединений различных классов показал, что наиболее активными являются фосфоновые соединения, а именно фосфонуксусная кислота. Однако при испытании *in vivo* было установлено, что ФУК наряду с высокой вирусстатической активностью обладает сильным раздражающим действием, вызывая стерильные абсцессы при внутримышечном введении. С целью снятия раздражающего действия и повышения лечебно-профилактической активности было синтезировано 127 производных ФУК путем введения в молекулу аминных комплексов, солей и эфиров.

Испытания вирусстатического действия производных ФУК *in vitro* на вирус АЧС показали, что ингибирующим действием в той или иной степени обладали все испытанные соединения. Высоко активными оказались 96 веществ или 75,5%, ХТИ которых колебался в пределах 20-400, что является высоким показателем в скрининге соединений по вирусстатическому действию *in vitro*.

На основании анализа ингибирующей активности и структуры соединений для испытаний лечебно-профилактического действия на подсвинках, зараженных вирусом АЧС, было отобрано 16 веществ, из которых после испытаний были выбраны 3 соединения – ФУК, Ф-230 и АИ-14, последние из которых в отличие от ФУК были не реактогенны, не вызывали

местных стерильных абсцессов при внутримышечном введении и имели ХТИ = 200-400. Исследуемые соединения в комплексе с метисазоном предохраняли от гибели 80, 80 и 85,7% животных, соответственно, при 100% гибели в контроле.

Основным механизмом действия ФУК и ее производных является ингибирование активности вирусспецифической ДНК-полимеразы и, следовательно, синтеза вирусной ДНК. Вирус АЧС обладает высокой изменчивостью, в связи с чем возможно формирование ингибиторрезистентных мутантов. Поэтому с целью предотвращения этого процесса в комплексе с ФУК применялся химиопрепарат метисазон, который действует на синтез «поздних» вирусспецифических белков, таким образом, нарушая образование морфологически оформленной инфекционной вирусной частицы.

В условиях микроэпизоотии в виварных помещениях было установлено, что ФУК в комплексе с метисазоном предохраняла от гибели всех использованных в опыте подсвинков, бывших в контакте с больными, при 100% гибели контрольных животных. Это свидетельствует о том, что вирулентный вирус АЧС не приживляется в организме свиней, в крови которых присутствуют химиопрепараты в терапевтической дозе.

Известно, что аттенуированные и вирулентные изоляты вируса АЧС способны длительное время персистировать в организме свиней, являясь потенциальным очагом эпизоотии, и поэтому проблема санации организма от вируса является весьма актуальной. В экспериментах показана возможность (отработаны дозы, сроки и кратность введения химиопрепаратов) снятия вирусносительства при АЧС посредством введения химиопрепаратов, что имеет важное практическое значение.

Таким образом, в результате экспериментов установлена принципиальная возможность профилактики АЧС и получения типоспецифических сывороток с применением химиопрепаратов, что имеет важное практическое значение при формировании планов и схем профилактических мероприятий в очаге и угрожаемой по АЧС зоне, а также при разработке диагностических препаратов.

#### Список литературы:

1. *Bauer D.J.* In: *Chemotherapy of virus diseases* / Ed. by D.J. Bauer. Oxford: Pergamon Press, 1972. V. 1. P. 35.
2. *Oxford J.S., Galbraith A.* // *Pharmacol. Therapy.* 1981. V. 11. P. 181.
3. *Деева Э.Г., Русинов В.Л., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Киселев О.И.* // *Разработка и регистрация лекарственных средств.* 2014 № 2 (7). С. 147.
4. *Bauer D.J.* Laboratory studies on acyclovir: - In: *Developments in antiviral therapy* / Ed. by L.H. Collier, J. Oxford. London: Acad. Press, 1980. P. 43.
5. *Hay J.H., Subar-Sharpe I.H.* // *J. Gen. Virol.* 1976. V. 31. No. 1. P. 145.
6. *Helgstrand E., Flodh H., Lernestedt J. O. et al.* In: *Developments in antiviral therapy* / Ed. by L. H. Collier, J. Oxford. London: Acad. Press, 1980. P. 63.
7. *Зубаиров М.М., Митин Н.И., Хохлов П.С., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н.* // *Материалы научной конференции ВНИИВВиМ, 1992. С. 47.*
8. *Зубаиров М.М., Митин Н.И., Хохлов П.С., Савенков Н.Ф., Кашемиров В.А., Кузнецов А.И., Космаков В.А.* // *Материалы научной конференции ВНИИВВиМ, 1992. С. 48.*

9. Зубаиров М.М., Митин Н.И., Хохлов П.С., Кашемиров В.А., Савенков Н.Ф. // Материалы научной конференции ВНИИВВиМ, 1992. С. 50.
10. Бальшиев В.М., Болгова М.В., Бальшиева В.И., Князева Н.В., Живодеров С.П. // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. 2015. № 2. С. 23.

---

## ANTIVIRAL ACTIVITY AND THERAPEUTIC AND PREVENTIVE EFFECT OF PHOSPHONOACETIC ACID AND ITS DERIVATIVES

*M. M. Zubairov<sup>1</sup>, Yu. O. Selyaninov<sup>1\*</sup>, A. V. Roshchin<sup>2</sup>, and P. S. Khokhlov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>State Science Institution National Research Institute of Veterinary Virology and Microbiology, Russian Academy of Agricultural Sciences, Volginsky, Vladimir region, Russia,  
\*e-mail: yusel1@yandex.ru

<sup>2</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 20, 2017

**Abstract** – Antiviral (virustatic) activity of 127 derivatives of phosphonoacetic acid was examined in porcine bone marrow cell culture; consequently, 16 of them were selected and tested for studying their therapeutic and prophylactic effect. Analysis of combined data on their synthesis efficiency, reproducibility, and therapeutic activity against African swine fever (ASF) resulted in choosing three compounds, i.e. phosphonoacetic acid, phosphonoacetic acid complex with 7-amino-1,3,5-triazaadamantane, and potassium pyridine salt of phosphonoacetic acid, all of which prevented mortality of more than 80% of infected animals versus 100% mortality of animals in control group. The use of phosphonoacetic acid in combination with metisazone under microepizootic conditions prevented mortality of all piglets contacted with the diseased ones, in comparison to 100% mortality in untreated animals. A possibility for virus carriage removal under ASF was shown (dosages, terms and frequency of chemotherapeutic agent administration were determined). The possibility of obtaining type-specific sera was established which left out the step of attenuation of virulent strains. The result allowed to shorten the serum preparation time by 3-12 times which might be crucial for serotyping the virus, since attenuation of individual strains can take up to 6-12 months or more. The results contribute to developing recommendations and measures against ASF.

*Keywords:* antiviral activity, virustatic action, therapeutic and preventive effect, maximum tolerated dose, minimum effective dose, chemotherapeutic index, African swine fever, phosphonoacetic acid, metisazone.

## РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

*Г. Е. Мерзлая\*, Р. А. Афанасьев*

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д.Н. Прянишникова», Москва, Россия

\*e-mail: lab.organic@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2017 г.

Проблема утилизации постоянно накапливающихся осадков городских сточных вод может быть решена путем создания на их основе органоминеральных гранулированных удобрений. Приведены результаты исследований по определению действия и последствий осадков городских сточных вод и компостов на их основе в звене полевого севооборота сельскохозяйственных культур: лен-долгунец, картофель, ячмень. Показана эффективность предложенного приема: применение компоста и органоминерального удобрения обеспечило повышение продуктивности всех культур севооборота на 16-25% по отношению к контролю. Нормированное применение удобрений из осадков городских сточных вод не привело к повышению содержания тяжелых металлов и мышьяка в почве и в растительной продукции сверх допустимых уровней.

*Ключевые слова:* компосты на основе осадка сточных вод, органоминеральное удобрение, тяжелые металлы, полевые культуры, почва, растения.

### ВВЕДЕНИЕ

Урбанизация населения во всем мире приводит к постоянному накоплению огромных масс органических отходов, в том числе коммунальных, в виде осадков сточных вод, которые практически нигде не используются и исключены из биологического круговорота веществ в земледелии [1-3].

К основным методам утилизации осадков городских сточных вод относятся сжигание, захоронение и использование для удобрений. Термические методы переработки осадков от общего количества составляют в европейских странах от 20 до 40%. В России термическая переработка осадков используется в небольших объемах, но распространены такие способы их утилизации, как захоронение или депонирование, а также размещение на иловых площадках [4]. Согласно накопленному опыту, утилизация осадков с помощью термических методов не позволяет сохранять для агрикультуры содержащиеся в них органические вещества, в связи с чем наиболее эффективным и экологически безопасным следует считать их сельскохозяйственное использование, естественно с соблюдением соответствующих экологических регламентов. При этом проблема утилизации осадков сточных вод может быть в значительной мере решена путем создания на основе этих отходов ценных в агрономическом

отношении удобрений путем ферментации, а также снижения влажности массы, дополнения минеральными удобрениями и грануляции. В результате резкого снижения влажности переработанных отходов становится возможной их транспортировка на дальние расстояния. В процессе переработки отходов уничтожается патогенная микрофлора и другие болезнетворные организмы, что было показано в комплексной работе российских, немецких и польских ученых [5], а при использовании минеральных добавок оптимизируется химический состав удобрений в соответствии с требованиями сельскохозяйственных растений [6-7].

В связи с недостаточной изученностью указанной выше проблемы цель настоящей работы заключалась в установлении целесообразности эффективной и экологически безопасной утилизации продуктов из осадков городских сточных вод в агропроизводстве с учетом оптимизации их доз, способов внесения и сочетаний с минеральными удобрениями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытание эффективности удобрений на основе осадков сточных вод проводили в полевом опыте на дерново-подзолистой почве в Вологодской области совместно с ФГБОУ ВО «Вологодская государственная молочнохозяйственная академия имени Н.В. Верещагина» и ГЦАС «Вологодский» [8, 9].

В таблице 1 приведена схема опыта, состоящая из контроля и шести вариантов удобрения почвы.

**Таблица 1.** Схема опыта. Варианты удобрения, использованные в экспериментальных полевых условиях

№	Название варианта
1	Контроль без удобрений
2	Компост 2 т/га
3	Компост 4 т/га
4	Компост 6 т/га,
5	Минеральные удобрения (NPK), эквивалентно 4 т/га компоста
6	Компост 2 т/га + минеральные удобрения (NPK), эквивалентно 2 т/га компоста
7	Органоминеральное удобрение (ОМУГ), 4 т/га

Таким образом, в схему опыта были включены варианты, отражающие различные системы удобрения: варианты 2 - 4 – органическая система, вариант 5 - минеральная система, вариант 6 – органоминеральная система, а также вариант 7, где внесен ОМУГ (органоминеральное гранулированное удобрение). Варианты 5 и 6 по содержанию питательных веществ эквивалентны варианту 3.

Компост был произведен на основе осадка сточных вод г. Вологды и торфа на очистных сооружениях «Вологдагорводоканал» в соотношении 1 : 1. Органоминеральное гранулированное удобрение - ОМУГ создано на основе

обезвоженного осадка сточных вод в ЗАО «Твин Трейдинг Компани», произведено в виде гранул размером 14 x 20 мм.

### **Методы исследований**

Полевой опыт проводили в звене полевого севооборота: лен – долгунец раннеспелого сорта Зарянка, картофель среднераннего сорта Елизавета – ячмень Отра.

Повторность опыта трехкратная. Размещение вариантов систематическое. Опыт заложен на 3 полях, последовательно введенных в 2010, 2011, 2012 гг.

Почва опытного участка дерново-слабоподзолистая среднесуглинистая, в слое 0-20 см содержала гумуса 3,9%, подвижного фосфора и калия (по Кирсанову) – соответственно 230 и 113 мг/кг,  $pH_{kcl}$  – 5,3,  $N_T$  – 3,3 мг-экв./100 г, Cu – 5,2 мг/кг, Zn – 24,7, Pb – 9,1, Cd – 0,48, Mn – 277, Ni – 9,9, Cr – 11,1, As – 1,3, Hg – 0,023, Co – 5,7 мг/кг сухой почвы.

Химический состав и содержание токсичных элементов в удобрениях, применяемых в опыте, представлен в таблицах 2 и 3. Результаты анализа состава удобрений по обеспеченности питательными веществами подтверждают их высокую удобрительную ценность. В сухом веществе компост содержал 66,8% органического вещества, 1,9% общего азота, 0,8% общего фосфора, 0,3% общего калия при нейтральной реакции среды. Органоминеральное удобрение – ОМУГ - характеризовалось нейтральной реакцией среды, содержало в 1 т 225 кг органического вещества, 48 кг NPK. Содержание токсичных элементов во всех применяемых в опыте удобрениях было ниже норм, установленных в России (ГОСТ Р 17.4.3.07-2001) для осадков сточных вод при их использовании на удобрения.

**Таблица 2.** Химический состав удобрений, в среднем за годы исследований (2010-2012 гг.)

Удобрение	Зольность, %	pH	Массовая доля, % на сухое вещество			
			органическое вещество	общий азот	общий фосфор	Общий калий
Торф	20,0	4,6	80,0	1,9	0,1	0,1
Осадок сточных вод	37,0	6,5	63,0	2,6	1,6	1,7
Компост (осадок + торф)	33,2	6,3	66,8	1,9	0,8	0,3
ОМУГ	77,5	7,5	22,5	2,8	3,1	2,5
Нормативы (ГОСТ Р 17.4.3.-07-2001)	не норм.	5,5-8,5	не менее 20	не менее 0,6	не менее 1,5	не норм.

**Таблица 3.** Содержание тяжелых металлов и мышьяка (валовые формы) в удобрениях, в среднем за годы исследований (2010-2011 гг.), мг/кг сухого вещества

Удобрение	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Hg	As
Торф	8	19	4	0,6	6	4	144	2	0,05	2
Осадок сточных вод	107	406	28,0	1,44	20,4	38	123	5	0,32	1
Компост (осадок + торф)	45	140	14,3	1,06	13,4	12	217	4	0,11	1
ОМУГ	406	1584	69,8	14,6	34,1	236	701	7	1,40	3
Нормативы (ГОСТ Р 17.4.3.-07-2001), не более	750	1750	250	15	200	500	не норм.	не норм.	7,5	10

Удобрения были внесены в почву под лен-долгунец. При возделывании последующих культур звена – картофеля и ячменя – испытывалось их последствие.

Опыты были заложены и проведены согласно общепринятым отечественным методикам.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенным исследованиям (табл. 4), продуктивность звена полевого севооборота: лен-долгунец – картофель - ячмень - за годы опыта в среднем по трем полям максимальных значений достигала при внесении высокой дозы компоста и органоминерального удобрения, где ежегодный сбор зерновых единиц с 1 га составил соответственно 29,9 и 32,2 ц, что превышало данные для контроля без удобрений, соответственно, на 16 и 25%.

**Таблица 4.** Продуктивность сельскохозяйственных культур в звене полевого севооборота

Варианты опыта	Продуктивность, ц з.е. <sup>1</sup>	Прибавка	
		ц з.е./га	%
<b>Лен-долгунец</b>			
1. Контроль	13,6	-	-
2. Компост 2 т/га	14,6	1,0	7
3. Компост 4 т/га	15,8	2,2	10
4. Компост 6 т/га	17,0	3,4	25
5. NPK, эквивалентно 4 т/га компоста	15,4	1,8	13
6. Компост 2 т/га + NPK, эквивалентно 2 т/га компоста	17,1	3,5	26
7. ОМУГ- 4 т/га.	18,8	5,2	38
НСР <sub>05</sub> <sup>2</sup>	0,9		
<b>Картофель</b>			
1. Контроль	46,8	-	-
2. Компост 2 т/га	48,8	2,0	4
3. Компост 4 т/га	49,5	2,7	6

4. Компост 6 т/га	53,3	6,5	14
5. НРК, эквивалентно 4 т/га компоста	48,5	1,7	4
6. Компост 2 т/га + НРК, эквивалентно 2 т/га компоста	50,3	3,5	7
7. ОМУГ- 4 т/га.	56,0	9,2	20
НСР <sub>05</sub>	2,1		
<b>Ячмень</b>			
1. Контроль	17,1	-	-
2. Компост 2 т/га	17,8	0,7	4
3. Компост 4 т/га	18,5	1,4	8
4. Компост 6 т/га	19,3	2,2	13
5. НРК, эквивалентно 4 т/га компоста	17,5	0,4	2
6. Компост 2 т/га + НРК, эквивалентно 2 т/га компоста	18,1	1,0	6
7. ОМУГ- 4 т/га.	21,8	4,7	27
НСР <sub>05</sub>	2,1		
<b>Продуктивность звена севооборота, в среднем за год</b>			
1. Контроль	25,8	-	-
2. Компост 2 т/га	27,1	1,3	5
3. Компост 4 т/га	27,9	2,1	8
4. Компост 6 т/га	29,9	4,1	16
5. НРК, эквивалентно 4 т/га компоста	27,1	1,3	5
6. Компост 2 т/га + НРК, эквивалентно 2 т/га компоста	28,5	2,47	10
7. ОМУГ- 4 т/га.	32,2	6,4	25
НСР <sub>05</sub>	1,8		

Примечания:<sup>1</sup> ц з.е. – центнер зерновых единиц; <sup>2</sup> НСР<sub>05</sub> – наименьшая существенная разность

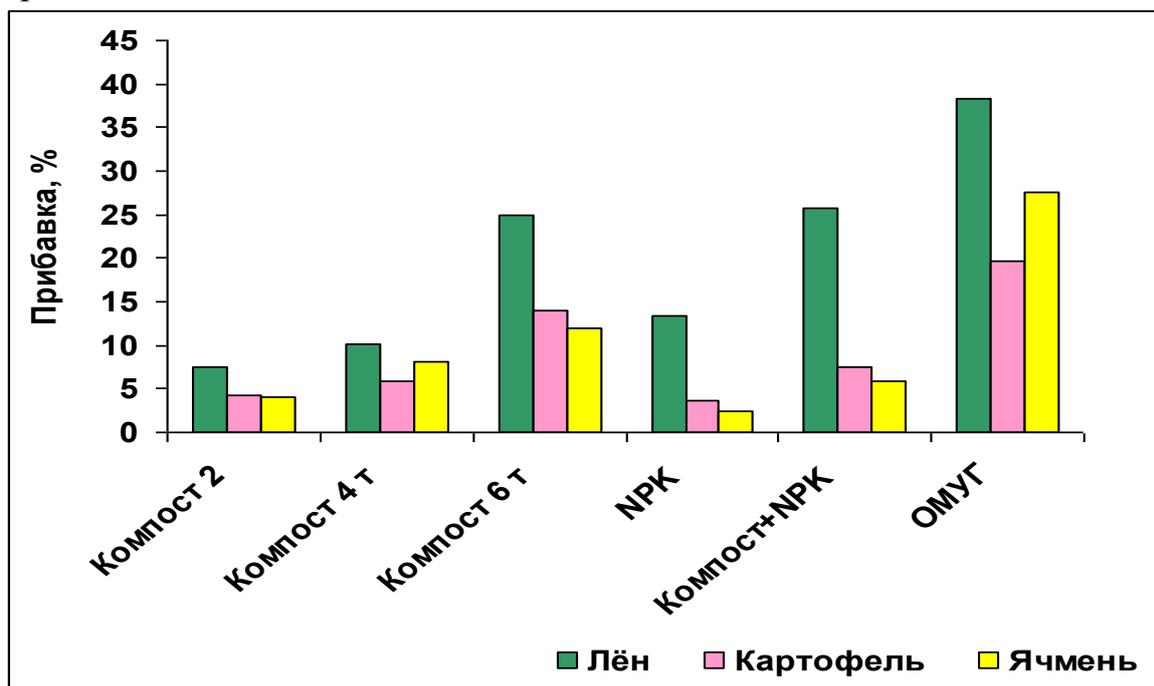
Среднее положение занимал вариант органоминеральной системы (компост 2 т/га + НРК, эквивалентно 2 т/га компоста), продуктивность звена в котором находилась на уровне 28,5 ц/га зерновых единиц и в котором была получена достоверная прибавка по отношению к контролю.

Неэффективным, по данным в среднем за 3 года эксперимента, оказалось применение минеральных удобрений (вариант 5) и низкой дозы (2 т/га) компоста на основе осадка сточных вод (вариант 2).

При анализе влияния различных удобрений из осадка сточных вод на продуктивность сельскохозяйственных культур по отдельным годам опыта (рис. 1) было установлено, что наибольший эффект был достигнут при возделывании первой культуры звена севооборота - льна-долгунца - в варианте применения гранулированного органоминерального удобрения - ОМУГ, где прибавка урожая составляла 38%.

В первый год последействия ОМУГ, когда возделывали картофель, была получена достоверная прибавка урожая, но в процентном отношении она снизилась (до 20%), хотя была более высокой, чем в других вариантах опыта. На второй год последействия при возделывании ячменя ОМУГ также давал существенную прибавку урожая - 27%.

Последствие компоста в большей мере проявлялось при внесении высокой дозы – 6 т/га. В то же время от применения одних минеральных удобрений оно было очень слабым.



**Рис. 1.** Прибавки урожая культур звена полевого севооборота в зависимости от варианта удобрений.

Принимая во внимание, что сельскохозяйственное использование осадков сточных вод связано с возможными рисками загрязнения поллютантами окружающей среды, а также продукции растениеводства, в исследованиях уделялось внимание изучению качества выращиваемой растительной продукции, в частности, изменению в ней под влиянием удобрений содержания тяжелых металлов (табл. 5).

**Таблица 5.** Содержание тяжелых металлов и мышьяка в растительной продукции в зависимости от вариантов удобрений, мг/кг сухого вещества

Варианты опыта	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Hg	As
<b>Лен-долгунец, солома</b>										
1. Контроль	1,9	18,4	0,5	0,28	0,50	0,6	19,2	0,1	0,01	0,08
2. Компост 2 т/га	1,7	17,8	0,6	0,26	0,39	0,5	18,0	0,1	0,01	0,13
3. Компост 4 т/га	1,8	16,4	0,5	0,23	0,46	0,5	16,8	0,1	0,01	0,07
4. Компост 6 т/га	1,7	14,7	0,7	0,24	0,56	0,6	15,7	0,1	0,01	0,13
5. НРК, экв. 4 т/га компоста	1,7	14,8	0,6	0,25	0,42	0,5	17,1	0,1	0,01	0,08
6. Компост 2 т/га + НРК	1,5	13,2	0,6	0,20	0,39	0,7	15,8	0,1	0,01	0,11
7. ОМУГ- 4 т/га	1,7	14,0	0,5	0,25	0,39	0,8	18,5	0,2	0,01	0,06
<b>Лен-долгунец, семена</b>										
1. Контроль	9,2	42,1	0,9	0,13	0,79	0,4	15,5	0,2	0,01	0,05
2. Компост 2 т/га	6,4	35,9	0,7	0,09	0,58	0,3	13,2	0,1	0,01	0,07

## РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ

3. Компост 4 т/га	10,6	44,4	0,9	0,11	0,74	0,3	13,7	0,2	0,01	0,06
4. Компост 6 т/га	10,0	47,9	1,1	0,13	0,86	0,4	20,7	0,1	0,01	0,05
5. НРК, экв. 4 т/га компоста	7,1	48,3	1,0	0,14	1,04	0,4	16,9	0,1	0,01	0,1
6. Компост 2 т/га + НРК	5,6	35,3	0,7	0,10	0,81	0,2	18,5	0,2	0,01	0,05
7. ОМУГ- 4 т/га	8,9	41,9	0,7	0,13	1,14	0,3	15,3	0,1	0,01	0,04
МДУ 123-4/281- 87	30,0	50,0	5,0	0,3	3,0	0,5	-	1,0	0,05	0,5
<b>Картофель, клубни</b>										
1. Контроль	1,4	7,1	0,4	0,03	0,21	0,15	4,2	0,1	0,01	0,02
2. Компост 2 т/га	1,2	7,5	0,3	0,03	0,16	0,12	4,4	0,05	0,01	0,03
3. Компост 4 т/га	1,2	7,5	0,3	0,02	0,22	0,14	5,0	0,04	0,01	0,02
4. Компост 6 т/га	1,2	5,8	0,3	0,02	0,09	0,16	4,6	0,04	0,01	0,02
5. НРК, экв. 4 т/га компоста	1,4	8,2	0,3	0,02	0,18	0,18	6,5	0,03	0,01	0,02
6. Компост 2 т/га + НРК	1,1	6,6	0,4	0,02	0,20	0,17	5,5	0,05	0,01	0,02
7. ОМУГ- 4 т/га	1,2	8,4	0,3	0,03	0,25	0,13	4,5	0,05	0,01	0,02
МДУ 123-4/281- 87	30	50	5,0	0,30	3,0	0,5	-	1,0	0,05	0,5
СанПиН 2.3.2.1078-01			0,5	0,03					0,02	0,2
<b>Ячмень, зерно</b>										
1. Контроль	2,8	18,1	0,1	0,02	0,24	0,43	2,1	0,1	0,01	0,02
2. Компост 2 т/га	2,9	29,0	0,1	0,02	0,17	0,36	2,6	0,1	0,004	0,02
3. Компост 4 т/га	2,4	16,0	0,1	0,01	0,13	0,23	2,0	0,05	0,004	0,02
4. Компост 6 т/га	3,2	23,2	0,1	0,02	0,25	0,26	2,6	0,06	0,004	0,02
5. НРК, экв. 4 т/га компоста	3,0	26,1	0,1	0,02	0,22	0,32	2,5	0,06	0,004	0,03
6. Компост 2 т/га + НРК	3,4	23,3	0,1	0,02	0,19	0,36	3,3	0,7	0,004	0,02
7. ОМУГ- 4 т/га	2,4	21,5	0,1	0,03	0,21	0,29	3,1	0,1	0,004	0,02
СанПиН 2.3.2.1078-01			0,5	0,1					0,03	0,2
<b>Ячмень, солома</b>										
1. Контроль	2,2	10,0	0,3	0,02	0,27	0,37	9,3	0,2	0,005	0,02
2. Компост 2 т/га	2,1	11,4	0,2	0,02	0,16	0,28	6,4	0,2	0,004	0,02
3. Компост 4 т/га	1,8	8,9	0,2	0,03	0,24	0,37	6,6	0,1	0,004	0,02
4. Компост 6 т/га	1,2	6,3	0,1	0,02	0,18	0,19	6,8	0,1	0,004	0,02
5. НРК, экв. 4 т/га компоста	1,3	6,0	0,2	0,02	0,24	0,42	5,3	0,1	0,004	0,02
6. Компост 2 т/га + НРК	1,6	8,8	0,2	0,02	0,23	0,34	7,5	0,1	0,004	0,01
7. ОМУГ- 4 т/га	2,1	12,2	0,2	0,02	0,22	0,37	9,1	0,1	0,004	0,02
МДУ 123-4/281- 87	30,0	50,0	5,0	0,30	3,0	0,5	-	1,0	0,05	0,5

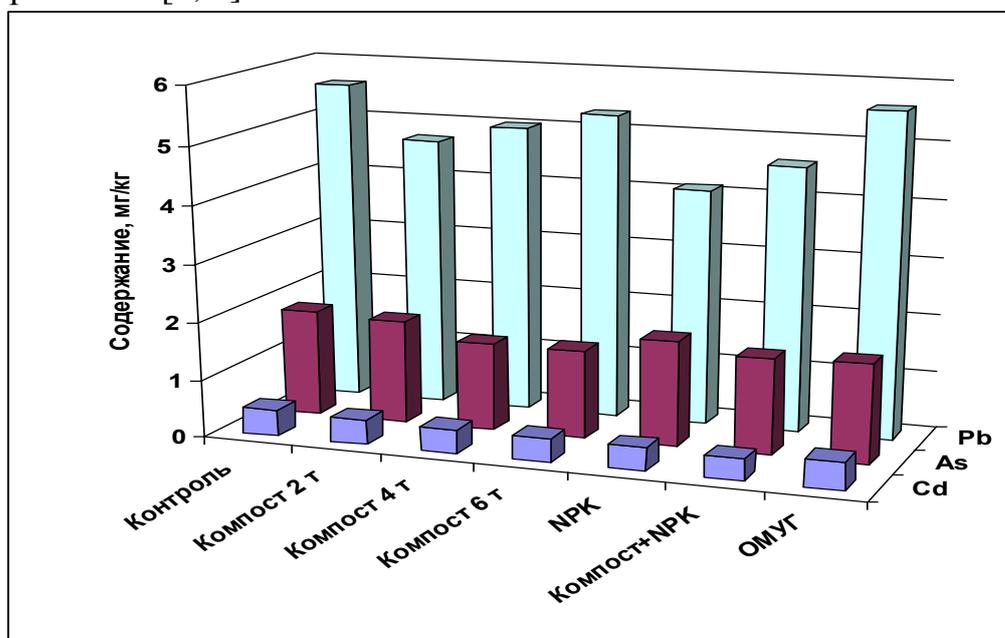
Анализ содержания токсических веществ в соломе льна-долгунца в среднем за годы исследований показал, что внесение компоста, особенно в

повышенной дозе (6 т/га) несколько увеличивало количество свинца и мышьяка.

В клубнях картофеля содержание тяжелых металлов в вариантах удобрений было на уровне контроля или даже ниже контрольных значений. Такая же закономерность в содержании тяжелых металлов в зависимости от применяемых удобрений наблюдалась и при выращивании зерна ярового ячменя.

Компосты на основе осадков сточных вод и ОМУГ оказывали большое влияние на агрохимические свойства почвы. В конце опыта увеличивалось содержание подвижного фосфора в вариантах с компостами в дозах 4 и 6 т/га, а также при внесении ОМУГ. В то же время содержание подвижного калия в почве снижалось во всех вариантах опыта, что было связано с низкой обеспеченностью калием осадка. Исключение в этом отношении составил только вариант с ОМУГ, при производстве которого в качестве добавки были использованы калийные удобрения (5% д.в.).

Применение удобрений на основе осадков сточных вод не вызывало загрязнения тяжелыми металлами (кадмием, свинцом) и мышьяком дерново-подзолистой почвы, о чем свидетельствуют данные о валовом их содержании, полученные в конце звена севооборота после уборки завершающей культуры ярового ячменя (рис. 2). Во всех вариантах опыта не было превышения ПДК (ОДК) исследуемых элементов для дерново-подзолистых суглинистых почв, а величина показателя суммарного загрязнения почвы находилась значительно ниже допустимого уровня. Полученные результаты вполне согласуются с другими отечественными работами по изучению действия осадков в системе: почва-растение [6, 7].



**Рис. 2.** Влияние варианта удобрений на содержание кадмия, свинца и мышьяка в почве.

В целом следует отметить, что использование всех изучаемых удобрений, производимых из осадков сточных вод, существенно не влияло на повышение

содержания поллютантов в растительной продукции и в почве, а наблюдаемые колебания этих показателей по вариантам в основном были обусловлены пестротой почвенного плодородия.

### ВЫВОДЫ

1. Применение в сельском хозяйстве осадков городских сточных вод после переработки их в компосты с торфом и органоминеральные гранулированные удобрения является эффективным приемом, позволяющим в значительной мере решить проблему утилизации этих отходов.

2. При изучении эффективности удобрений на основе осадков сточных вод в полевом опыте на дерново-подзолистой почве наилучшие результаты были получены при применении компоста из осадков сточных вод и торфа в дозе 6 т/га, а также органоминерального удобрения - ОМУГ - в дозе 4 т/га, обеспечивших достоверное по отношению к контролю повышение урожайности льна-долгунца и последующих двух культур звена севооборота - картофеля и ячменя. При этом продуктивность звена севооборота в среднем за год составляла соответственно 3 и 3,2 т/га зерновых единиц, а прибавка к контролю без внесения удобрений достигала 16 и 25%.

3. Нормированное применение удобрений на основе осадка городских сточных вод как в действии, так и в последствии не повышало содержания тяжелых металлов и мышьяка в почве и в растительной продукции сверх их допустимого уровня.

#### Список литературы:

1. *Державин Л.М., Афанасьев Р.А., Мерзлая Г.Е.* Методология комплексного применения удобрений и пестицидов в интенсивном земледелии. М.: ВНИИА, 2016. 344 с.
2. Концепция развития и агрохимического обслуживания сельского хозяйства Российской Федерации на период до 2010 года / Под ред. Г.А. Романенко. М.: ВНИИА, 2005. 80 с.
3. *Кук Д.У.* Системы удобрения для получения максимальных урожаев. М.: Колос, 1975. 416 с.
4. Ресурсы органических удобрений в сельском хозяйстве России: информационно-аналитический справочник / Под ред. А.И. Еськова. Владимир: ВНИИОУ, 2006. 200 с.
5. Стратегия использования осадков сточных вод и компостов на их основе в агрокультуре / Под ред. Н.З. Милащенко. М.: Агроконсалт, 2002. 140 с.
6. *Пахненко Е.Н.* Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 311 с.
7. Экологически безопасные методы использования отходов: монография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. 554 с.
8. *Байбеков Р.Ф., Мерзлая Г.Е., Афанасьев Р.А., Власова О.В., Ханова Н.А.* // Плодородие. 2013. № 5. С. 33.
9. *Власова О.А.* Дис. ... канд. с.-х. наук. М., 2014.

# SOLUTION TO PROBLEM OF URBAN SEWAGE SLUDGE UTILIZATION

*G. E. Merzlaya\* and R. A. Afanas'ev*

Federal State Budget Scientific Institution “Pryanishnikov All-Russian Scientific Research Institute of Agrochemistry”, Moscow, Russia, \*e-mail: lab.organic@mail.ru

Received March 12, 2017

**Abstract** - The problem of recycling the constantly accumulating sludges of municipal sewage can be solved by creating on their basis organomineral granular fertilizers. The results of research are presented regarding determination of the effect and aftereffect of municipal sewage sludge and composts on their basis in relation to field crop rotation of agricultural crops, i.e. fiber flax, potatoes, barley. The effectiveness of the proposed method is confirmed by the fact that using the prepared compost and organomineral fertilizer has ensured an increase in the productivity of all crops of crop rotation by 16-25%, compared to the control. The normalized usage of fertilizers based on urban sewage sludge did not cause an exceeding the content of heavy metals and arsenic both in soil and in plant products, over the permissible levels.

*Keywords:* fertilizers based on sewage sludge, organomineral fertilizer, heavy metals, field crops, soil, plants.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГРИБАМИ *FUSARIUM SOLANI*

**В. А. Хрячков<sup>1</sup>, Е. А. Саратовских<sup>2\*</sup>, Р. Н. Яруллин<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное казенное предприятие Научно-исследовательский институт «Геодезия», г. Красноармейск, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка Московской области, Россия  
\*e-mail: easar@icp.ac.ru

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Поступила в редакцию 30.03.2017 г.

Представлены результаты решения проблемы очистки промышленных стоков производства нитроцеллюлозы (НЦ) методом биodeградации. Цель исследования состояла в подборе микроорганизма (ов) или их сочетаний, способных в максимальной степени и в предельно короткие сроки окислить стойкий биополимер – НЦ. В настоящей работе отходы НЦ с содержанием азота N 13,38 масс.% подвергали биологическому окислению с помощью мицелиального гриба *Fusarium solani*. Время инкубации образцов на *F. solani* составляло 5, 16, 38 и 65 суток. Максимальное снижение содержания N составило ~3%; максимальная концентрация образования нитратов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе была 11,40 мкг/мл; pH сдвигался в кислую область. Молекулярная масса образцов существенно снижалась: с 324216 у исходного образца до 37300. Тепловыделение снизилось до 770 кал/г за 36 суток по сравнению с 975 кал/г у исходного образца. Наибольшие изменения наблюдались за первые 5 и 16 суток инкубации, что можно считать перспективным с точки зрения практического применения.

**Ключевые слова:** нитроцеллюлоза, биологическое окисление, *Fusarium solani*, очистка промышленных стоков.

### ВВЕДЕНИЕ

Производство нитрованной целлюлозы (НЦ) сопряжено со значительным количеством пожаро- и -взрывоопасных отходов. В настоящее время очистка стоков производства НЦ является серьезной экологической проблемой. Известно [1, 2], что в условиях средней климатической полосы в естественных условиях НЦ микроорганизмами и грибами полностью не разлагается, а подвергается деструкции лишь в небольших концентрациях. Устойчивость НЦ к биологическому разложению приводит к накоплению этих отходов в прудах-отстойниках, что оказывает негативное воздействие как на состояние окружающей среды, так и на здоровье людей. Поэтому поиски эффективных микроорганизмов-деструкторов и разработка метода биологического

разложения стоков производства НЦ являются актуальными научными и хозяйственными задачами.

В предыдущей работе [3] нами было исследовано разложение НЦ с помощью сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibrio desulfuricans*. Однако, ни достигнутая с их помощью степень разложения, ни снижение тепловыделения не отвечают требованиям крупнотоннажных технологических процессов.

Исходя из особенностей целлюлозной промышленности, применение грибов в качестве альтернативного метода разложения НЦ требует, чтобы грибы были способны к метаболизму лигнина и его производных; микроорганизм должен быстро расти, конкурентно преобладать в окружающей среде. Этим требованиям соответствуют, например, грибы белой гнили, в частности *Fusarium solani* [4, 5].

Целью настоящей работы является исследование биологического окисления НЦ с помощью мицелиального гриба *F. solani* ВКМ F-819.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Для приготовления культуральных питательных сред, буферных систем и выполнения физико-химических исследований использовали реагенты и растворители производства фирм Sigma (США), BioRad (США) и Реахим (Россия): KCl, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaNO<sub>3</sub>, Са лактат, Na салицилат; NaOH, глюкозу, тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон.

Использовали образцы НЦ, предоставленные Казанским пороховым заводом, с содержанием азота 13,38% (масса элементарного звена макромолекулы 284,4; степень полимеризации 1140; молекулярная масса 324216) согласно ГОСТ Р 50461-92.

**Грибы.** В работе использовали мицелиальный гриб – *Fusarium solani* ВКМ F-819, полученный из Всероссийской коллекции микроорганизмов из ФГБУН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН. Для экспериментов *Fusarium solani* ВКМ F-819 выращивали в пробирках со скошенным мальтозным агаром при температуре 24-25°C.

**Приготовление питательной среды для биodeградации НЦ.** Для приготовления культуральной питательной среды с целью изучения биodeградации НЦ в двух литрах дистиллированной воды растворялись следующие соли: KCl – 5,0 г; NH<sub>4</sub>Cl – 10 г; CaCl<sub>2</sub> – 1 г; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 10 г; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 20 г. Далее дробно добавлялись: дрожжевой экстракт – 10 г; лактат Са – 60 мл и глюкоза – 20 г. Полученный концентрат культуральной питательной среды разбавлялся в соотношении 1 : 4 дистиллированной водой.

**Культивирование клеток гриба.** Необходимое для культивирования количество клеток гриба *Fusarium solani* ВКМ F-819 методом смыва с косяков вводилось в лабораторные аэротенки. В течение всего эксперимента поддерживалась температура инкубации гриба 27-29°C, как наиболее благоприятная для размножения клеток данного вида.

*Биологическое окисление НЦ.* Эксперименты по изучению биологического окисления НЦ проводили в лабораторных стеклянных реакторах объемом 3 л при естественном солнечном освещении без продува воздухом, аналогично [3]. Использовали два образца, содержащих культуру мицелиального гриба *Fusarium solani* ВКМ F-819 в количестве 3 x 2 косяка, каждый. Затем эти образцы разбавляли в лабораторных закрытых реакторах культуральной питательной средой до 500 мл.

В оба образца вводили НЦ в концентрации 5 г/л.

Образец № 1 – исходная НЦ, содержание азота – 13,38%.

Пробы для анализа отбирали на 5, 16, 38 и 65 сутки от начала эксперимента, в объеме 50 мл после механического перемешивания раствора. Время отбора каждого последующего образца определяли после анализа и обработки результатов предыдущего отбора.

*Количественное определение НЦ.* Количество НЦ определяли весовым методом, аналогично [3]. Из каждого лабораторного реактора регулярно отбирали пробы по 50 мл. Осадок из культуральной жидкости, содержащий бактериальные клетки, нерастворимые соли, частицы НЦ, отделяли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 20 мин на ультрацентрифуге Optima L-90K производства фирмы «Beckman» (США). Затем дважды отмывали дистиллированной водой, высушивали до постоянного веса при 105°C. Сухой осадок обрабатывали ацетоном в количестве 50 мл и оставляли на 2 часа при 40°C для достижения предельной полноты растворения НЦ в ацетоне. НЦ из раствора в ацетоне отделяли центрифугированием при 7000 об/мин в течение 15 мин, сливали в круглодонные фарфоровые чашки и упаривали на 50% объема при 40°C. Затем по каплям добавляли водно-спиртовую смесь (1 : 2) для осаждения НЦ. Высушивали до постоянного веса в термошкафу при 40°C и определяли вес НЦ.

*Определение азота в НЦ.* Содержание С, Н, N, S в выделенных и высушенных образцах выполняли на CHNS/O элементном анализаторе Vario MICRO cube, производства фирмы «Elementar GmbH» (Германия). Использовали навеску 0,01 г, в соответствии с инструкцией прибора. Во всех проанализированных образцах наличие серы не было зафиксировано.

*Определение нитрат ионов.* Анализ содержания нитрат-ионов в растворе культуральной жидкости выполняли фотометрическим методом. Фотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-2МП производства ЗАО НПО «Техноком» (Россия). Нитрат-ионы определяли измерением светопоглощения при длине волны  $\lambda = 400$  нм в кювете толщиной 2 см относительно воды (модифицированный метод Лурье [6-8]). Содержание нитрата устанавливали по градуировочному графику, для построения которого использовали рабочий раствор  $\text{NaNO}_3$ , содержащий 13,8 мкг/см<sup>3</sup> нитрата. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$A = 0,033 + 0,0198m,$$

где  $m$  – масса внесенного нитрат-иона, мкг;  $A$  – оптическая плотность.

Рабочий раствор нитрата и раствор салицилата натрия (0,5 масс.%) готовили непосредственно перед употреблением. Перед проведением измерений образцы фильтровали через сухой фильтр «синяя лента» в сухую посуду.

*Определение нитритов.* Измерение количества нитрит-ионов в растворе культуральной жидкости выполняли фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-2МП производства ЗАО НПО «Техноком» (Россия). Нитрит-ион определяли измерением светопоглощения красно-фиолетового азокрасителя (диазосоединения) при длине волны  $\lambda = 540$  нм в кювете толщиной 5 см относительно воды. Азокраситель образуется в присутствии  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты (модифицированный метод Лурье [6-8]). Содержание нитрита устанавливали по градуировочному графику, который строили по свежеприготовленному раствору  $\text{NaNO}_2$ , содержащему  $10,4 \text{ мкг/см}^3$  нитрита. Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$A = 0,127m,$$

где  $m$  – масса внесенного нитрит-иона, мкг;  $A$  – оптическая плотность.

Аликвотную часть пробы воды вносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляли воду до объема 7 мл и добавляли 0,2 мл 10%-ного (масс.) раствора реактива Грисса, нагревали колбу на кипящей водяной бане 2 мин. Охлаждали под струей воды, имеющей температуру 14-16°C, и фотометрировали при  $\lambda = 540$  нм в кювете толщиной 5 см.

*Определение вязкости.* Определение вязкости растворов НЦ выполняли на вискозиметре Штабингера SVM 3000/G2, производства компании «Anton Paar GmbH» (Австрия) со встроенным программным обеспечением Xsample 360/460. Навеску НЦ 0,1 г растворяли в 5 мл ацетона и шприцем вводили в измерительную ячейку прибора. Измерения проводили при 20°C. Измеряли абсолютную и динамическую вязкость, а также плотность растворов НЦ в ацетоне. Выполняли три независимых повторных измерения вязкости одного и того же образца.

*Определение молекулярно-массового распределения НЦ.* Молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров анализировали методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе марки GPCV 2000 производства фирмы «Waters Alliance» (США), снабженного рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. Использовали две последовательно соединенные колонки PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED-C, элюент – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, температура 35°C. Образцы полимеров растворяли в ТГФ в концентрации 1-2 мг/мл, фильтровали раствор через фильтр PTFE Anator25 размером 0,2 мкм, производства фирмы «Whatman» (Германия). Молекулярную массу полимеров определяли на основе калибровки по полистирольным стандартам с узким ММР. Использовали программное обеспечение, разработанное фирмой «Empower» (США). Все образцы бесцветные, хорошо растворимы в ТГФ.

*Определение тепловыделения.* Исследование кинетики тепловыделения при термическом разложении образцов продуктов утилизации НЦ проводили

на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1–2 [9] при 139,8°С в стеклянных, предварительно вакуумированных и запаянных ампулах с внутренним объемом около 2 см<sup>3</sup>, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемого вещества, если специально не оговорено, составляла 10 мг.

При проведении эксперимента реализуется подход всеобъемлющего контроля за проводимой реакцией; определение изменения всех параметров от времени протекания процесса. Такая технология выполнения экспериментов позволит оценить степень разложения НЦ под действием мицелиального гриба *Fusarium solani*, дать оценку механизму протекающего биологического окисления, а также, что особенно ценно, установить технологические параметры при промышленном применении (как то – температура процесса и время инкубации).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты измерений, выполненных в процессе инкубации НЦ на *Fusarium solani*. Видно, что по мере увеличения времени инкубации происходит незначительное и неравномерное смещение рН в кислый диапазон. Это связано, в первую очередь со сложной глобулярной запутанной вторичной и третичной структурой НЦ. По-видимому, микроорганизмам трудно попасть в глубоко лежащие слои НЦ, их действие, скорее всего, ограничивается поверхностными слоями.

**Таблица 1.** Содержание в НЦ азота, углерода, водорода, нитрат- и нитрит-ионов в среде роста в процессе биодеградации мицелиальным грибом *F. solani*

№ образца	Время воздействия, сутки	рН	Содержание				
			С, масс.%	Н, масс.%	N, масс.%	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мкг/мл	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мкг/мл
1 (исх.)	0	7,0			13,38		
1'	5	7,80	30,19	3,833	11,76	11,40	3,34
1''	16	8,40	25,14	2,686	10,61	5,15	0,52
1'''	38	5,56	26,34	3,228	10,51	2,78	0,22
1''''	65	6,53	25,90	2,849	11,78	4,04	0,42

Изменение содержания азота также происходит неравномерно. Наименьшие значения установлены на 16 и 38 сутки инкубации. Падение содержания азота составляет 2,77 и 2,87%, соответственно.

Очевидно, что по мере выделения азота происходит образование нитрат- и нитрит-групп. Измеренные в растворе значения концентраций этих групп приведены в табл. 1. Закономерно, что изменения концентрации нитрат- и нитрит-групп происходят симбатно. Максимальное количество NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup> выделяется в первые 5 суток инкубации: 11,40 и 3,34 мкг/мл, соответственно. В дальнейшем, при увеличении времени инкубации до 16 – 65 суток происходит снижение измеряемых концентраций обеих групп. Так, на 16-е сутки концентрация нитрат-групп падает в 2,2 раза, а нитрит-групп в 6,4 раз. На 38-е

сутки содержание нитратов и нитритов еще ниже. Наблюдаемый рост концентраций на 65 сутки инкубации НЦ на грибах – не меняет общей картины, - содержание  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  остается ниже, чем на 16 сутки инкубации. Тот факт, что изменения концентрации нитрат- и нитрит-групп происходят симбатно с колебаниями pH в растворе, указывает на то, что параллельно с отделением  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  в растворе под действием *F. solani* происходят другие химические процессы.

В табл. 2 приведены значения вязкости растворов и параметры молекулярно-массового распределения образцов НЦ от времени инкубации на *F. solani*. Процесс биологического окисления НЦ может происходить двумя путями – отщеплением групп  $\text{NO}_2^-$  и разрывом связи С-С. Если содержание нитрат- и нитрит- ионов может служить доказательством протекания первого направления реакции, то изменение вязкости, очевидно, связано с изменением молекулярного веса НЦ и может продемонстрировать способность микроорганизмов расщеплять эту связь. Из таблицы 2 видно, что под действием *F. solani* происходит незначительное увеличение вязкости растворов от времени инкубации. Это может быть связано с изменением конформации молекулярных цепей. Как правило, непропорциональный рост вязкости свидетельствует об увеличении объема дисперсной фазы раствора НЦ за счет гидратации. Поскольку макромолекулы в растворе находятся в виде клубков, включающих большой объем растворителя, то объем этого растворителя, пространственно связанного с полимером, также относится к объему дисперсной фазы. Следовательно, под действием грибов *F. solani* происходит изменение структуры полимера, его конформации, позволяющее дополнительному объему растворителя оказываться внутри глобул макромолекул НЦ и тем самым увеличивать их объем. В нашем случае, это приводит к увеличению вязкости раствора НЦ [10].

**Таблица 2.** Изменение вязкости и молекулярно-массового распределения НЦ в процессе биодеградации *F. solani*

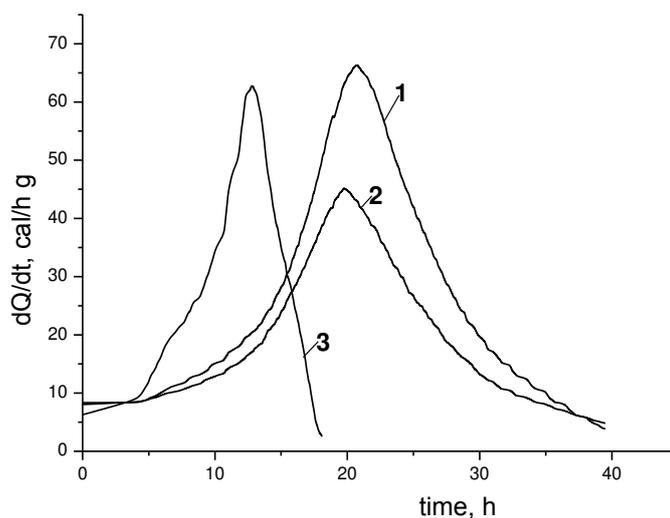
Образец	Время обработки, сутки	Вязкость		$M_n$	$M_w$
		Абсолютная, сПз	Динамическая, сСт		
1	0	0,035	-	-	324216
1'	5	2,413	3,011	15100	48800
1''	16	2,314	2,884	16100	37300
1'''	65	2,527	3,148	20000	60900

Одной из важнейших характеристик полимера является молекулярно-массовое распределение. Молекулярная масса исходной НЦ составляла 324216. В процессе исследования биологического разложения НЦ, для каждой отобранной пробы были определены: среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ); средневесовая молекулярная масса ( $M_w$ ). Как видно из табл. 2, величины этих показателей демонстрируют наличие незначительных количеств

низкомолекулярных фракций, процентное содержание которых мало изменяется от времени инкубации на *F. solani*.

Принципиальное значение для оценки степени разложения НЦ имеет величина тепловыделения. На рис. 1 представлены полученные зависимости скорости тепловыделения от времени инкубации. Процесс разложения как исходной НЦ, так и НЦ, подвергнутой микробиологической обработке, а затем выделенной ацетоном из раствора, протекает по закону автокаталитической реакции. Слабая зависимость начальной скорости тепловыделения, максимальной скорости тепловыделения, времени ее достижения и полной теплоты процесса (рис. 1) от времени инкубации на *F. solani* показывает, что во фракции НЦ, растворившейся в ацетоне, содержание азота мало отличается от его количества в исходной НЦ.

Полная теплота тепловыделения исходной НЦ составляет в среднем около 975 кал/г, а у НЦ после инкубации на *F. solani* в течение 36 суток - 770 кал/г, что представляет существенную разницу. Более длительная инкубация не приводит к повышению величины тепловыделения (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость скорости тепловыделения при термическом разложении образцов НЦ от времени при 139,8°С: 1 – исходная НЦ; 2 – НЦ при инкубации на *F. solani* 36 суток; 3 – НЦ при инкубации на *F. solani* 65 суток.

Сравнивая этот результат с данными нашей предыдущей работы [3], можно сказать что инкубация НЦ на грибах *F. solani* приводит к меньшей теплоте термического разложения, а следовательно, и меньшему содержанию азота в НЦ, растворившейся в ацетоне, т.е. воздействие примененного в этой работе типа микроорганизмов на НЦ более существенное.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе выполнения работы результаты показывают, что инкубирование нитроцеллюлозы на культуре мицелиального гриба *Fusarium solani* ВКМ F-819 позволяет достичь высокой степени окисления. В процессе инкубации происходит уменьшение содержания азота на 3% и существенное

уменьшение молекулярной массы, изменяется структура полимера; значительно уменьшается величина тепловыделения. Все это указывает на значительную степень биodeградации НЦ в процессе инкубации на *Fusarium solani*. Следует отметить, что наблюдаемые изменения значительно более существенные, чем при инкубации НЦ на *Desulfovibrio desulfuricans* [3] за соответствующие промежутки времени. Однако максимальный эффект достигается за первые 16 суток инкубации и дальнейшее увеличение времени не приводит к возрастанию степени воздействия. Безусловно, биологические методы очистки промышленных стоков являются наиболее перспективными в силу их экологической безопасности. Поэтому следует продолжать работы, направленные на создание вариантов биологической очистки промышленных стоков НЦ, применение которых способно удовлетворять требованиям промышленных крупнотоннажных производств.

#### Список литературы:

1. Романова С.М., Трескова В.И., Шулаев М.В. // Вестник КНИТУ. 2011. № 22. С. 68.
2. Brodman B.W., Devine M.P. // Journal of Applied Polymer Science. 1981. V. 26. No 3. P. 997.
3. Saratovskikh E.A., Kazakov A.I., Kulikov A.V. et al. // Russian Journal of General Chemistry, 2016. V. LX. No. 4. P. 106.
4. Sundaram S.T., Zhang Y.Z., Sharma A. et al. // Journal of Applied Polymer Science. 1995. V. 58. No. 12. P. 2287.
5. Sharma A., Sundaram S.T., Zhang Y.-Z. et al. // Journal of Industrial Microbiology (J. Ind. Microbiol. Biotechnol.). 1995. V. 15. P. 1.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Издательство «Химия», 1984. 448 с.
7. ПНД Ф 14.1;2.3-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах. <http://docs.cntd.ru/document/1200056724>.
8. ПНД Ф 14.1;2.4-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах. <http://docs.cntd.ru/document/1200056725>.
9. Галюк О.С., Рубцов Ю.И., Малиновская Г.Ф. и др. // Журнал физической химии. 1965. Т. 39. С. 2319.
10. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. С. 358, 423. <http://chem21.info/info/1001635> (дата обращения 29.03.2017).

# STUDY OF BIODEGRADATION OF NITROCELLULOSE USING FUNGUS *FUZARIUM SOLANI*

V. A. Khryachkov<sup>1</sup>, E. A. Saratovskikh<sup>2\*</sup>, and R. N. Yarullin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Federal Governmental Research Institute “Geodezia”, Krasnoarmeysk, Moscow region, Russia

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,  
Moscow region, Russia, \*e-mail: easar@icp.ac.ru

<sup>3</sup>Kazan (Volga region) Federal University, Kazan', Russia

Received March 30, 2017

**Abstract** – The results of solving the problem of cleaning up industrial waste waters of nitrocellulose (NC) manufacturing by biodegradation method are presented. The purpose of the study was to select a microorganism or a combination thereof, capable of oxidizing the persistent biopolymer – NC, to the maximum oxidation degree and as quickly as possible. In the present study, NC waste samples with a nitrogen content of 13.38 wt.% were subjected to biological oxidation using a filamentous fungus *Fusarium solani*. The time of incubation of the NC samples with *F. solani* was 5, 16, 38, and 65 days. The maximum decrease in the N content was ca.3%; the maximum concentration of nitrate ions formed in the solution was 11.40 µg/ml; pH values were shifted to the acidic region. The molecular mass of the NC samples reduced significantly: from 324216 (for the initial sample) to 37300. The heat release value decreased to 770 cal/g within 36 days compared to 975 cal/g for the initial sample. The greatest changes were observed after the first 5 and 16 days of incubation, which can be considered a promising result in terms of practical use of the method.

**Keywords:** nitrocellulose, biological oxidation, *Fusarium solani*, purification of industrial wastewater.

**Утилизация и биodeградация отходов**

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63

DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11443

**АНАЭРОБНАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА  
МИКРООРГАНИЗМАМИ В ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД**

*А. З. Миндубаев<sup>1\*</sup>, А. Д. Волошина<sup>1</sup>, Н. В. Кулик<sup>1</sup>, К. А. Сапармырадов<sup>2</sup>,  
Х. Р. Хаяров<sup>2</sup>, С. Т. Минзанова<sup>1</sup>, Л. Г. Миронова<sup>1</sup>, Д. Г. Яхваров<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского Научного Центра Российской академии наук, Казань, Россия, \*e-mail: mindubaev@iopc.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Поступила в редакцию 15.03.2017 г.

Представлены результаты исследования биodeградации опасного токсиканта белого фосфора, введенного в осадки сточных вод водоочистных сооружений при концентрации от 0,001 до 0,1%. Показано, что в анаэробных условиях белый фосфор окисляется до нетоксичных водорастворимых соединений. Получены культуры актиномицетов, растущих при концентрации белого фосфора до 0,1%. Скорость снижения концентрации  $P_4$  в осадках сточных вод обратно пропорциональна продолжительности лаг-фазы роста микрофлоры. Обсуждается предполагаемый путь метаболизма белого фосфора.

*Ключевые слова:* детоксикация, белый фосфор, осадки сточных вод, анаэробные условия, кинетика выделения газа, газовая хроматомасс-спектрометрия, метаболический путь, ядерный магнитный резонанс.

**ВВЕДЕНИЕ**

Хорошо известно, что белый фосфор  $P_4$  – это один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [1]. Хроническое отравление белым фосфором поражает все системы органов и тканей и приводит к инвалидности [2, 3]. Вместе с тем, белый фосфор широко применяется в промышленности и является ключевым соединением при производстве фосфорных удобрений, лекарств, полимеров и ряда других практически значимых веществ и материалов. Поэтому существует возможность попадания белого фосфора в окружающую среду. Протокол III к «Конвенции о конкретных видах обычного оружия» 1980 г. официально запрещает использование  $P_4$  в военных целях. Однако положения этого документа до сих пор постоянно нарушаются, что влечет за собой сильные загрязнения окружающей среды и человеческие жертвы. Например, недавно произошла железнодорожная авария в Украине, которая привела к серьезной экологической катастрофе в результате воспламенения цистерн с техническим фосфором [4].

Анализ известных на настоящий момент в научной литературе методов детоксикации белого фосфора в природных условиях позволяет заключить, что эффективные методы очистки природных сред от этого загрязнителя до сих пор не созданы [1]. Таким образом, актуальной задачей современной науки является разработка методов детоксикации и деградации белого фосфора в окружающей среде, применимых в крупном масштабе.

В работе [5] описана естественная детоксикация белого фосфора в почве, однако авторы предполагают абиотическое окисление. Еще до 1985 г. велись исследования биodeградации белого фосфора микроорганизмами в анаэробных условиях. Однако авторы исследования [6] пришли к заключению об отсутствии роста микробной биомассы в присутствии  $P_4$  и трансформации последнего в менее токсичные соединения. Хотя авторы постулируют абиогенную деградацию белого фосфора, они не исключают участие микрофлоры в процессе детоксикации. Известны попытки применения элементного (белого и красного) фосфора в качестве фосфорного удобрения [7, 8], но без большого успеха. В то же время, у элемента фосфора есть уникальное качество – будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии он абсолютно необходим для всех форм жизни. Таким образом, представляется целесообразным использовать это свойство для полной детоксикации исходного фосфора [9-13].

Следует отметить, что биodeградация – это один из наиболее популярных и часто применяемых на практике методов обезвреживания промышленных, бытовых и сельскохозяйственных стоков, утилизации отходов уничтожения химического оружия и взрывчатых веществ [14-17]. Однако в литературных источниках нами не найдено сведений о доказанных примерах биологической деградации белого фосфора, а также не прослежен его метаболический путь.

Целью настоящего исследования являлось изучение переработки белого фосфора при помощи микроорганизмов, населяющих осадки канализационных стоков, и получение экспериментальных данных, подтверждающих путь биологической деградации белого фосфора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовали смесь уплотненного и обезвоженного осадка сточных вод (ОСВ) Муниципального унитарного предприятия Водоканал г. Казани. Применялась смесь 1 : 1 из уплотненного ОСВ с влажностью 98%, собранного из колодца, и обезвоженного ОСВ с влажностью 78%, произведенного фильтрованием на фильтр-прессе. При проведении каждого эксперимента использовали ОСВ одной партии, с идентичными показателями.

В качестве дополнительного источника питательных веществ, позволяющего сокращать лаг-фазу роста микрофлоры активного ила, в контроль и опыт добавлялась растительная биомасса – зеленая масса растения амарант (*Amaranthus cruentus* L.), который является эффективным стимулятором метанового брожения [18]. Амарант багряный (*A. cruentus* L.) был выращен на опытном поле в Пестречинском районе Республики Татарстан

и собран в фазе цветения. Фитомасса смешивалась с ОСВ в соотношении 1 : 1 на сухой вес. В одном из экспериментов фитомасса амаранта перед внесением в осадок была измельчена до состояния порошка на ручном блендере Philips HR 1370.

Белый фосфор перед внесением в ОСВ был эмульгирован в воде при помощи ультразвуковой ванны “Сапфир” (рабочая частота 35 кГц, 30 мин) при температуре 50°C в инертной атмосфере (азот) до образования однородной эмульсии со средним диаметром сферических частиц менее 0,1 мм. Далее эмульсия белого фосфора вносилась в ОСВ пипеткой при перемешивании: ее объем соответствовал рассчитанной конечной концентрации белого фосфора в субстрате.

Анаэробная переработка сырья осуществлялась в реакторах лабораторного масштаба, непрерывно термостатированных в мезофильном (38°C) и термофильном (50°C) режимах, при которых  $P_4$  представляет собой твердое вещество и жидкость, соответственно (температура плавления белого фосфора 44,1°C). Загрузка реактора составляла 150–300 г ОСВ, в зависимости от объема реактора (200–400 мл). В эксперименте с измельченной фитомассой на 48 сутки во все повторы было добавлено по 60 г инокулята, после чего объемы субстратов достигли 360 мл, а концентрация белого фосфора в сериях опытов снизилась с 1 : 10000 и 1 : 100000 до 1 : 8333 и 1 : 83333, соответственно. Объем выделяющегося газа измерялся ежедневно волюмометрическим методом. Качественный и количественный состав газа определялся еженедельно с помощью метода газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на колонке Porapak Q длиной 2,4 м, детектор по теплопроводности, газ носитель гелий. Температурный режим: колонка  $85 \pm 5^\circ\text{C}$ , испаритель  $130 \pm 10^\circ\text{C}$ , детектор  $130 \pm 10^\circ\text{C}$ . Каждая проба газа отбиралась дважды, полученные значения – средние.

Для контроля процессов трансформации  $P_4$  были использованы ЯМР спектрометр высокого разрешения Avance 400 (Bruker) и газовый хроматомасс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010Ultra (Япония). Поиск сигналов белого фосфора в спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР проводили в пробах экстрактов ОСВ в органическом растворителе (диэтиловый эфир), сигналов предполагаемых метаболитов – в пробах отфильтрованной водной фазы ОСВ.

Микробиологический посев из ОСВ с исходным содержанием белого фосфора 0,1% производился в виварии ИОФХ после окончания анаэробной переработки. Посевы производили на плотную питательную среду МПА в чашке Петри. Инкубация продолжалась 48 часов (температура 37°C). Идентификацию выделенных бактериальных культур проводили путем изучения морфологии бактерий и их колоний. Кроме того, из того же самого субстрата был произведен посев анаэробных бактерий в следующих условиях: пробирки, герметично закрытые резиновыми пробками; среда Ван-Дель-Дена для сульфатредукторов с цитратом железа III; рост в термостате при 37°C в течение пяти суток. Рост культур сопровождался выпадением черного осадка сульфида железа – маркера интенсивности роста сульфатредукторов.

Посев из ОСВ с исходным содержанием белого фосфора 0,01% проводился параллельно в виварии ИОФХ им. А.Е. Арбузова и на кафедре биохимии К(П)ФУ. В ИОФХ велась работа с образцами ОСВ, в которых микрофлора необратимо угнеталась белым фосфором. Для выделения чистых культур актиномицетов использовали крахмало–аммиачный агар. Фрагменты колоний из исследуемых проб с помощью иглы переносили на пластинки агара в чашках Петри. Через 2–3 суток при 25°C на поверхности среды вырастали колонии актиномицетов. Для микроскопирования использовался световой микроскоп МБС-10 (Россия), оснащенный цифровой видеокамерой Moticam 350 (Китай) с программным обеспечением Motic Images (увеличение в 60 раз).

На кафедре биохимии Казанского университета велась работа с образцами ОСВ, в которых микрофлора восстанавливала активность после угнетения белым фосфором. Микробиологический анализ осадков проводился методом предельных разведений на среде Гаузе 1 с минеральным азотом. Для сохранения музейных штаммов использовали овсяный агар. Культуры выращивали 14 суток при 28°C. Проводили дифференцированный подсчет количества колониеобразующих единиц (КОЕ) стрептомицетов.

Эксперимент по исследованию влияния фитомассы амаранта описан в работе [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

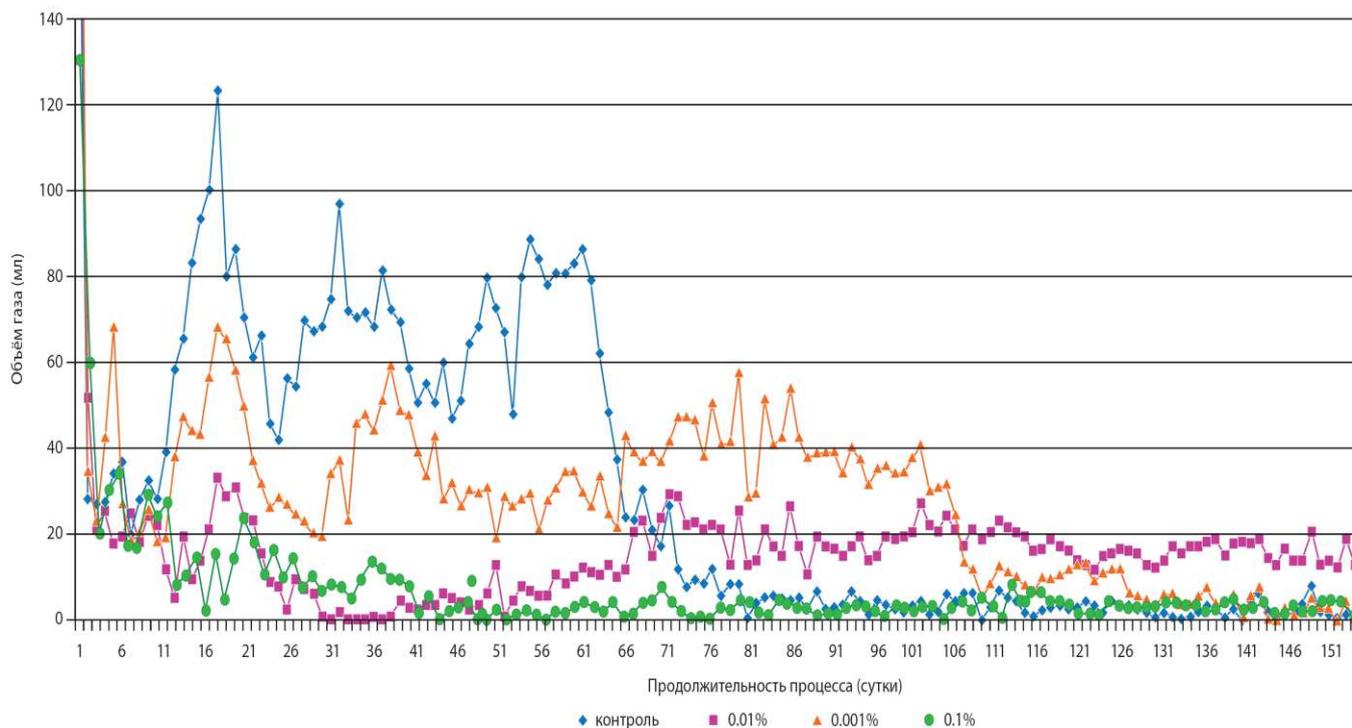
### *Влияние белого фосфора на микроорганизмы ОСВ*

Процесс анаэробной деградации белого фосфора в пробах ОСВ с различным содержанием белого фосфора отслеживали, наблюдая за выделением газа. В состав выделяющегося газа в разных точках эксперимента могли входить углекислый газ, сероводород, метан и другие продукты в зависимости от концентрации внесенного  $P_4$  и продолжительности эксперимента.

В образцах, содержащих белый фосфор в иле в количестве 0,001% по массе (минимальная из трех введенных концентраций), наблюдалось незначительное угнетение жизнедеятельности микрофлоры. При этом не было перерыва в выделении газа, что указывает на устойчивость природных популяций микроорганизмов активного ила к  $P_4$  при разбавлении до указанной концентрации (рис. 1). Термофильный режим оказался несколько менее продуктивным по удельному выходу газа, однако зависимость количества выделившегося газа от концентрации  $P_4$  сохранялась. После окончания периода угнетения, жизнедеятельность микрофлоры, определяемая по выделению и составу газообразных продуктов метаболизма, начинала восстанавливаться.

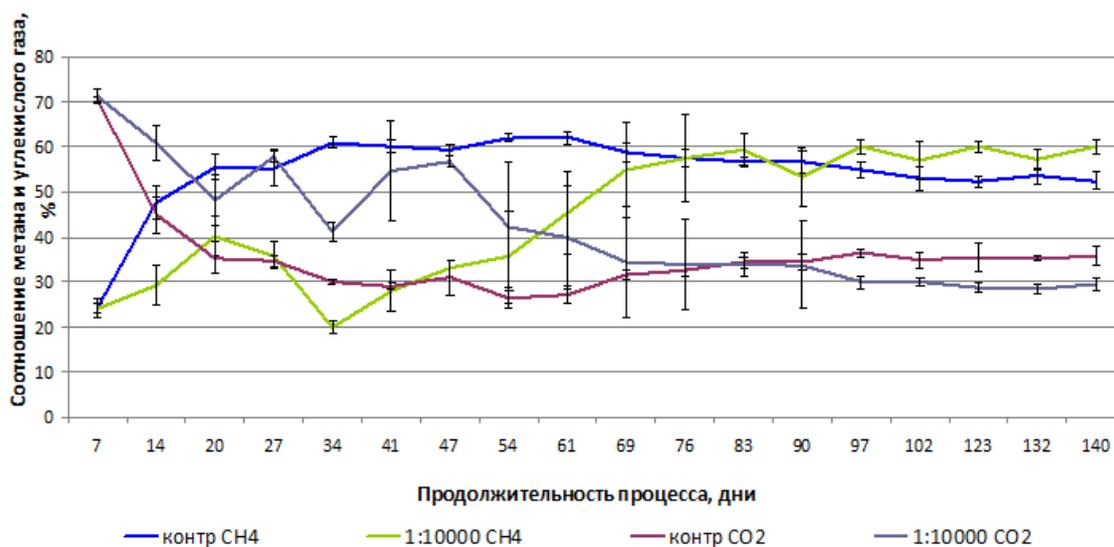
При содержании белого фосфора в осадке порядка 0,1% по массе (максимальная из трех введенных концентраций) наблюдалось существенное угнетение жизнедеятельности микрофлоры по сравнению с контролем, что выражалось в снижении выделения газообразных продуктов жизнедеятельности, вплоть до временного прекращения выделения газа [9] (рис. 1).

Тем не менее, даже при такой концентрации токсичного вещества не было зафиксировано полной гибели микроорганизмов. При содержании белого фосфора в иле 0,01% по массе, наблюдалось значительное угнетение, вплоть до полного прекращения выделения газа, в течение приблизительно 2–3 недель, причем угнетение наблюдалось не вначале эксперимента, а спустя приблизительно месяц. Удельный выход газа снижался вдвое по сравнению с контролем.



**Рис. 1.** Кинетика выделения газа пробами ОСВ в зависимости от концентрации белого фосфора. Удельный выход газа (концентрация  $P_4$ ): 28,3 (0,001%), 16,0 (0,01%), 5,8 (0,1%) и 30,5 (контроль) мл газа/мл ОСВ. Все точки на диаграммах усреднены из трех повторов. Продолжительность эксперимента 148 суток.

При этом белый фосфор оказывал гораздо более заметное угнетающее воздействие на содержание метана (рис. 2), по сравнению с его влиянием на содержание углекислого газа. Следовательно, можно заключить, что метаногенные архебактерии более чувствительны к отравлению этим веществом по сравнению с другими представителями микрофлоры активного ила – эубактериями, продуцирующими углекислый газ [9].



**Рис. 2.** Зависимость кинетики изменения состава газа от концентрации белого фосфора в осадках сточных вод (концентрация  $P_4$  0,01%). В опытах содержание метана растет медленнее, чем в контроле, причем на содержание  $CO_2$  присутствие белого фосфора почти не влияет.

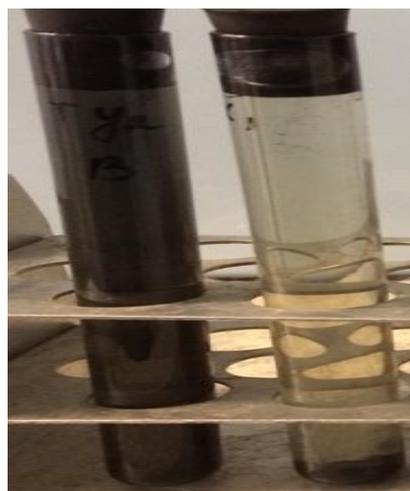
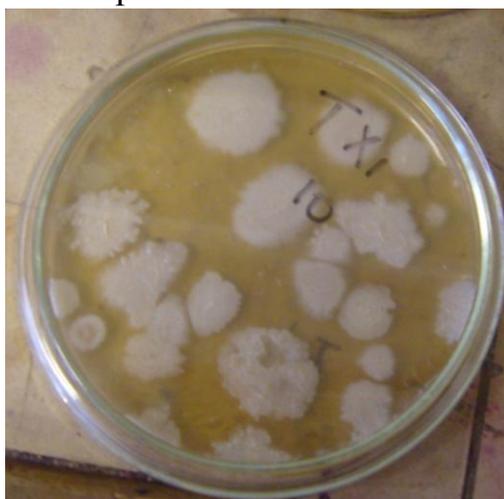
Для определения характера трансформации белого фосфора в пробах ОСВ с концентрацией  $P_4$  0,01% (масс.), первая проба для  $^{31}P$  ЯМР анализа была взята на 35 день. Спектры образца в эфирном экстракте продемонстрировали наличие одного сигнала, соответствующего белому фосфору [9]. Значит, вне зависимости от режима термостатирования, срок в 35 дней недостаточен для переработки  $P_4$  ОСВ. Вторая проба из ОСВ с концентрацией белого фосфора 0,01% (мезофильный режим) была отобрана на 63 день. Спектр показал отсутствие сигналов фосфорных соединений, в том числе сигналов белого фосфора. Таким образом, срок продолжительностью 63 суток оказался достаточным для переработки белого фосфора при его концентрации 0,01%.

Необходимо отметить, что характер кинетики газообразования различался от эксперимента к эксперименту. В некоторых случаях наблюдалось необратимое угнетение жизнедеятельности микрофлоры даже при концентрации белого фосфора 0,01% [10]. Вероятно, это вызвано различиями в свойствах ОСВ разных партий. Такие эксперименты можно было бы признать неудачными, однако они дают ценную информацию о скорости биотрансформации белого фосфора. Так, в спектре другого образца, снятом на 153 день эксперимента, присутствовал сигнал в области 523 ppm, свидетельствующий о наличии белого фосфора в субстрате. Одно из возможных объяснений состоит в том, что осадки отбирались в разное время года. Отобранный в зимние морозы осадок имеет значительно менее активный микробный метаболизм, поэтому и белый фосфор сохраняется в нем намного дольше. Методом масс-спектрометрии было показано, что белый фосфор в таких осадках сохранялся даже через 333 суток после начала эксперимента. Таким образом, установлена взаимосвязь между интенсивностью

метаболических процессов анаэробной микрофлоры и продолжительностью деструкции белого фосфора. Показано, что решающую роль в деструкции белого фосфора играют не ионы переходных металлов (их в осадке всегда много), а активность микробного метаболизма. Если бы дело было только в металлах, белый фосфор бы разлагался с одинаковой скоростью, независимо, отобран ли осадок зимой или в теплое время года.

Следует отметить, что на поверхности ОСВ с добавлением белого фосфора 0,01% наблюдался рост колоний микроорганизмов, которые по внешним признакам были идентифицированы как актиномицеты [10]. В контрольных образцах без белого фосфора рост микроорганизмов не наблюдался. Микроорганизмы идентифицировали как представителей рода *Streptomyces*. Впоследствии, таксономическая принадлежность была уточнена до секции *Cinereus*: 65,4% колоний отнесены к *Achromogenes*, 26,9% – к *Aureus*, оставшиеся 7,7% – к *Chromogenes*. Таким образом, во всех осадках с содержанием белого фосфора 0,01%, вне зависимости от характера влияния данного ксенобиотика, наблюдается интенсивный рост стрептомицетов.

При одинаковом разведении из опытного (с белым фосфором) осадка с содержанием белого фосфора 0,1%, на мясо-пептонном агаре (МПА) выросло больше колоний бактерий, чем из контроля. Плотность клеточной суспензии в контроле составляла  $2,5 \cdot 10^8$  клеток/мл осадка, а в опыте –  $1,5 \cdot 10^{10}$  клеток/мл осадка, т.е. на два порядка больше. Выращенные бактерии имеют форму палочек и окрашиваются по Граму. Микроорганизмы были идентифицированы по морфологическим признакам как представители рода *Bacillus* (*Bacillus subtilis*, *B. subtilis* var. *mesentericus*, *B. cereus* и *B. macerans*) (рис. 3, слева). Представители данной группы часто выступают в роли деструкторов неприродных соединений, однако устойчивость к белому фосфору наблюдается для них впервые.



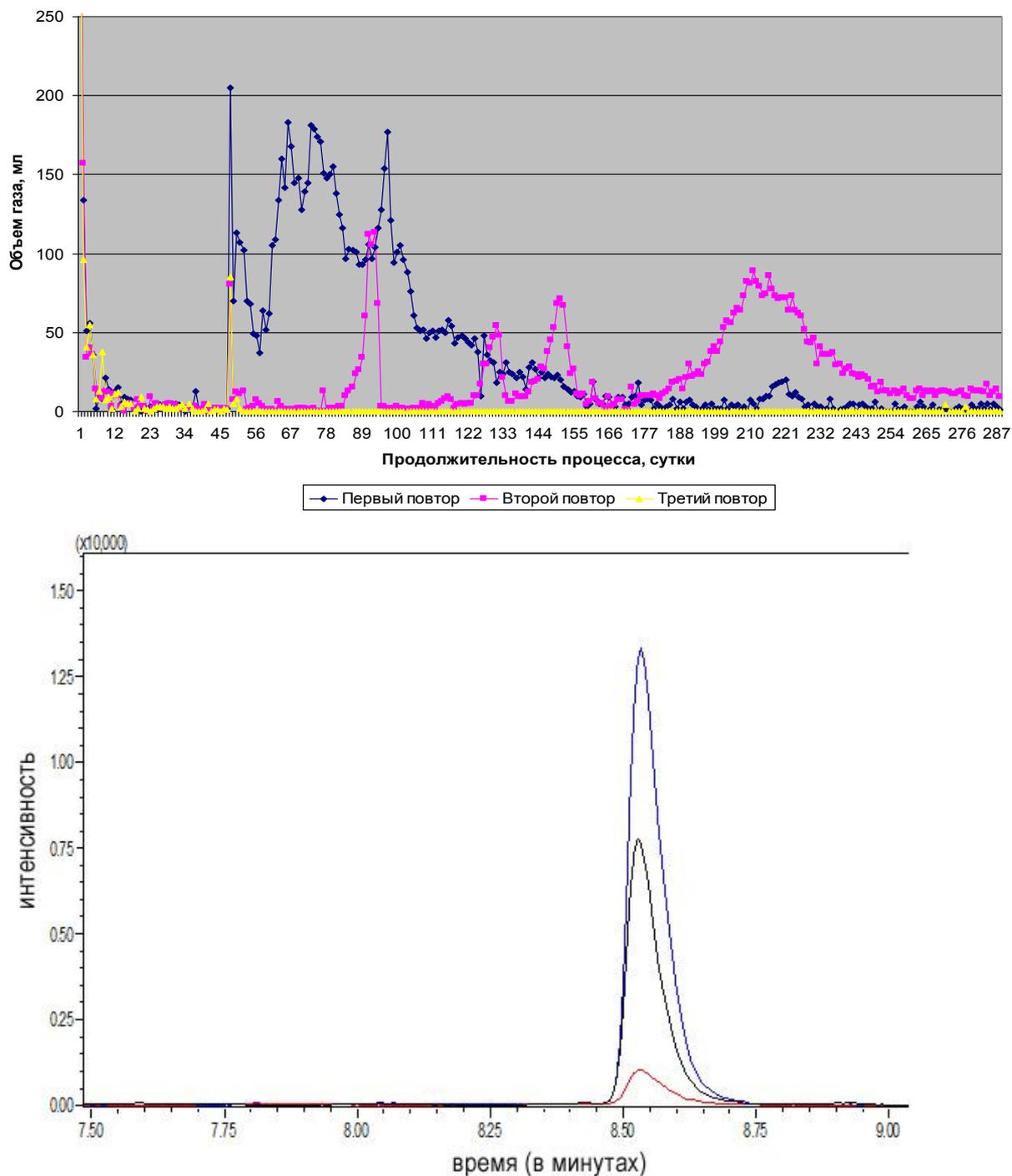
**Рис. 3.** Слева: колонии бацилл, устойчивых к белому фосфору при его концентрации 0,1% по массе). Справа: культуры сульфатредукторов (левая пробирка – контроль, среда в ней содержит заметно больше осадка, правая – опыт).

Итак, во всех случаях мы наблюдаем сходное явление – отсутствие или ослабление роста микроорганизмов в контрольных субстратах после прекращения выделения газа, что кажется парадоксальным, – получается, что в присутствии токсичного ксенобиотика микроорганизмы лучше растут по сравнению с контролем. Вероятно, это различие вызвано тем, что микроорганизмы, наблюдаемые в опытных субстратах, лучше адаптируются к присутствию белого фосфора. В контрольных субстратах они угнетены присутствием других групп микроорганизмов. Косвенно эта гипотеза подтверждается и отсутствием в контрольном ОСВ таких метаболитов, как *пара*-крезол и скатол, содержание которых в опыте достаточно велико (по данным ГХМС) – здесь эти соединения не были использованы микроорганизмами. Напротив, наиболее активный рост сульфатредукторов (отслеживаемый по интенсивности выпадения черного осадка), наблюдался в посевах из контроля, где белого фосфора не было (рис. 3, справа). Значит, белый фосфор угнетает сульфатредукторы – облигатные анаэробы. Этот результат хорошо коррелирует с полученными нами ранее данными в отношении метаногенов – тоже строгих анаэробов. В предыдущих исследованиях нами было показано, что присутствие белого фосфора подавляет метаногенез [9]. Этот результат служит еще одним подтверждением того, что строгие анаэробы не принимают участия в биodeградации белого фосфора.

Следует отметить еще один интересный факт. Контрольные ОСВ имеют значительно меньшую вязкость (они практически жидкие) по сравнению с опытными, которые являются вязкими, малотекучими и содержат газовые полости. Это означает, что в контроле активно развивавшаяся микрофлора употребила и превратила в газообразные продукты жизнедеятельности большую часть органических веществ. В опыте этому воспрепятствовала интоксикация белым фосфором.

Отличие последнего эксперимента от предыдущих, описанных нами ранее [9, 10], состоит в том, что вносимая в ОСВ подкормка – фитомасса амаранта, была измельчена до состояния порошка. Это резко активировало метаболические процессы в первые сутки эксперимента, как в контроле, так и в опытах. При этом интенсивно выделялся сероводород, образующийся при анаэробном разложении белковых веществ амаранта. Известно, что сероводород оказывает токсическое действие на микроорганизмы [19]. Накопление сероводорода привело к постепенному прекращению выделения газообразных продуктов во всех образцах. Следует особо подчеркнуть, что токсичное влияние белого фосфора в опытах в этот период не наблюдалось: характер затухания метаболических процессов в контролях и опытах был одинаковым. По этой причине на 48 день эксперимента во все осадки был добавлен инокулят. После его внесения микрофлора активировалась, но не одновременно в разных повторах. В одном из трех повторов, включая контроль, жизнедеятельность микрофлоры восстановилась сразу после внесения инокулята (рис. 4а). Кинетика второго повтора носит чрезвычайно интересный колебательный характер – чередование подъемов и спадов активности жизнедеятельности микрофлоры (рис. 4, вверху). По всей видимости, белый

фосфор в осадке подвергался метаболизму «по частям»: по мере накопления токсичных метаболитов активность микрофлоры шла на спад, затем метаболиты подвергались вторичной деструкции. Третий повтор не активировался и спустя 240 дней после внесения инокулята (рис. 4, сверху) [11].



**Рис. 4.** Вверху. Кинетика выделения газа в опыте с содержанием  $P_4$  0,01% (три повтора). Удельная продуктивность первого, второго и третьего повторов 27.3, 17.2 и 2.4 мл газа/ мл ОСВ за 288 суток, соответственно. Внизу. Спектр ГХМС для трех повторов, снятый на 223 сутки эксперимента.

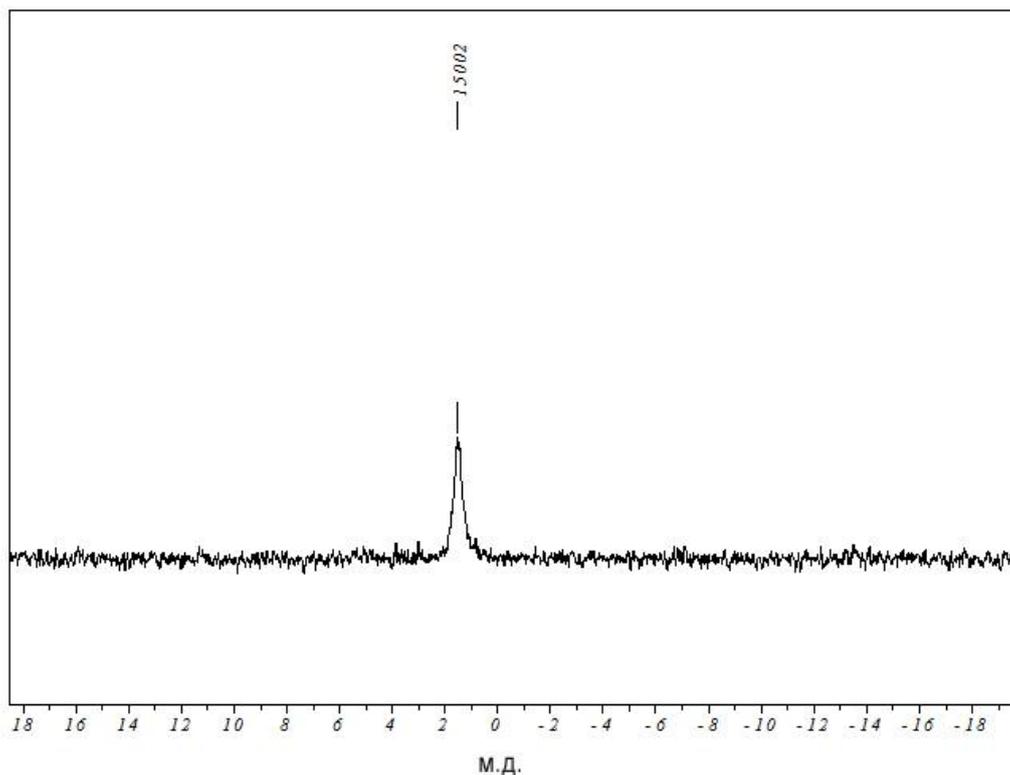
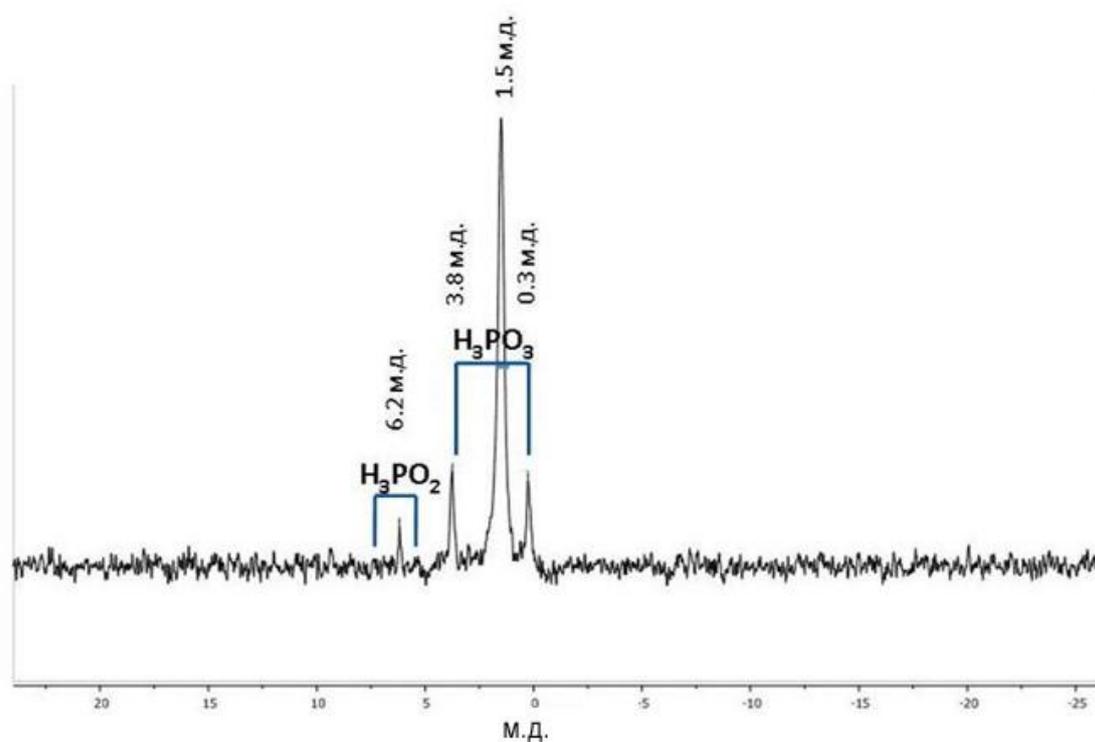
Результат эксперимента однозначно свидетельствует о биологической деградации белого фосфора: разложение ксенобиотика начинается только после преодоления микрофлорой интоксикации сероводородом. На 223 сутки после внесения инокулята, из трех повторов опыта были отобраны пробы для хроматомасс-спектрометрического анализа. Интенсивность сигнала белого фосфора в трех повторах оказалась обратно пропорциональна активности микробного метаболизма в них. Концентрация белого фосфора в растворе во втором повторе была в 7,8 раз интенсивнее по сравнению с первым, а в третьем – в 13,3 раза интенсивнее, чем в первом [11] (рис. 4, внизу). Это свидетельствует об определенной зависимости между скоростью исчезновения белого фосфора в осадке и интенсивностью микробного метаболизма в нем. Если бы белый фосфор подвергался абиогенной деструкции (теоретически также возможной), скорость его разложения и интенсивность сигнала ГХМС во всех трех повторах была бы одинаковой.

### ***Метаболизм белого фосфора***

Хотя химия белого фосфора достаточно хорошо известна [20], однако его метаболизм до сих пор не раскрыт, и в литературе имеются о нем только фрагментарные сведения [1]. Наши предыдущие исследования показали, что анаэробная микрофлора угнетается белым фосфором не сразу, а спустя продолжительный период времени. При этом активность жизнедеятельности снижается плавно. Из этого наблюдения можно сделать вывод, что сам белый фосфор не токсичен для микрофлоры, а угнетение осуществляется полупродуктами его метаболизма.

Известно, что гипофосфиты проявляют бактерицидные свойства [21]. Таким образом, вполне вероятно, что подавление жизнедеятельности микрофлоры в наших опытах было обусловлено накоплением гипофосфита. Тем не менее, данное подавление было обратимым и заканчивалось восстановлением метаболической активности. Значит, микрофлора смогла нейтрализовать предполагаемое воздействие гипофосфит-анионов. В статье [22] как раз описано микробное окисление гипофосфита и фосфита до фосфата в анаэробных условиях. Продуктом окисления гипофосфита является фосфористая кислота, которую бактерии сравнительно легко метаболизируют в фосфат – наиболее естественную форму фосфора в живом организме.

В опытном спектре  $^{31}\text{P}$  ЯМР водной фазы пробы ОСВ с содержанием  $\text{P}_4$  0,1%. (рис. 5), проявились сигналы в области 0,3, 3,8 и 6,2 м.д., соответствующие фосфиту и гипофосфиту (153 сутки эксперимента).

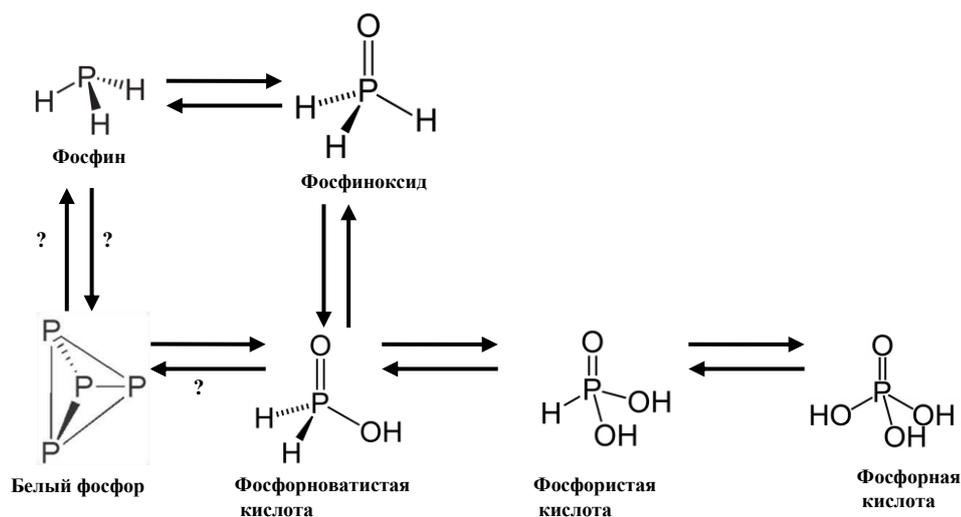


**Рис. 5.** Вверху.  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр водной фазы опыта с содержанием  $\text{P}_4$  в ОСВ 0,1%. Продолжительность эксперимента 153 сут. Сигналы в области 0.3 и 3.8 м.д. соответствуют фосфиту. Сигнал в области 6.2 м.д. относится к гипофосфиту. Оба вещества рассматривались как возможные метаболиты белого фосфора. Сигнал в области 1.5 м.д. относится к фосфату. Внизу.

$^{31}\text{P}$  ЯМР спектр контрольной пробы (без ОСВ) содержит только сигнал фосфата при 1.50 м.д.

Наблюдаемые сигналы относятся к соединениям, которые, предположительно, являются метаболитами белого фосфора, что является подтверждением предполагаемого нами метаболического пути. Спектр, снятый с контрольного образца одновременно с опытным, на том же приборе и в тех же условиях, не содержал аналогичных сигналов. Это служит доказательством того, что обнаруженные соединения действительно являются метаболитами белого фосфора.

Итак, если объединить информацию, полученную из экспериментальных данных и из рассмотренных литературных источников, посвященных метаболическому восстановлению и окислению фосфора, то схему предполагаемого метаболизма белого фосфора можно представить так, как показано на рис. 6 [12]. Разумеется, представленная схема достаточно упрощена. Нам еще ничего не известно о задействованных в метаболизме элементарного фосфора ферментных системах, поэтому они не указаны. В дальнейшем, без сомнения, схема будет дополняться.

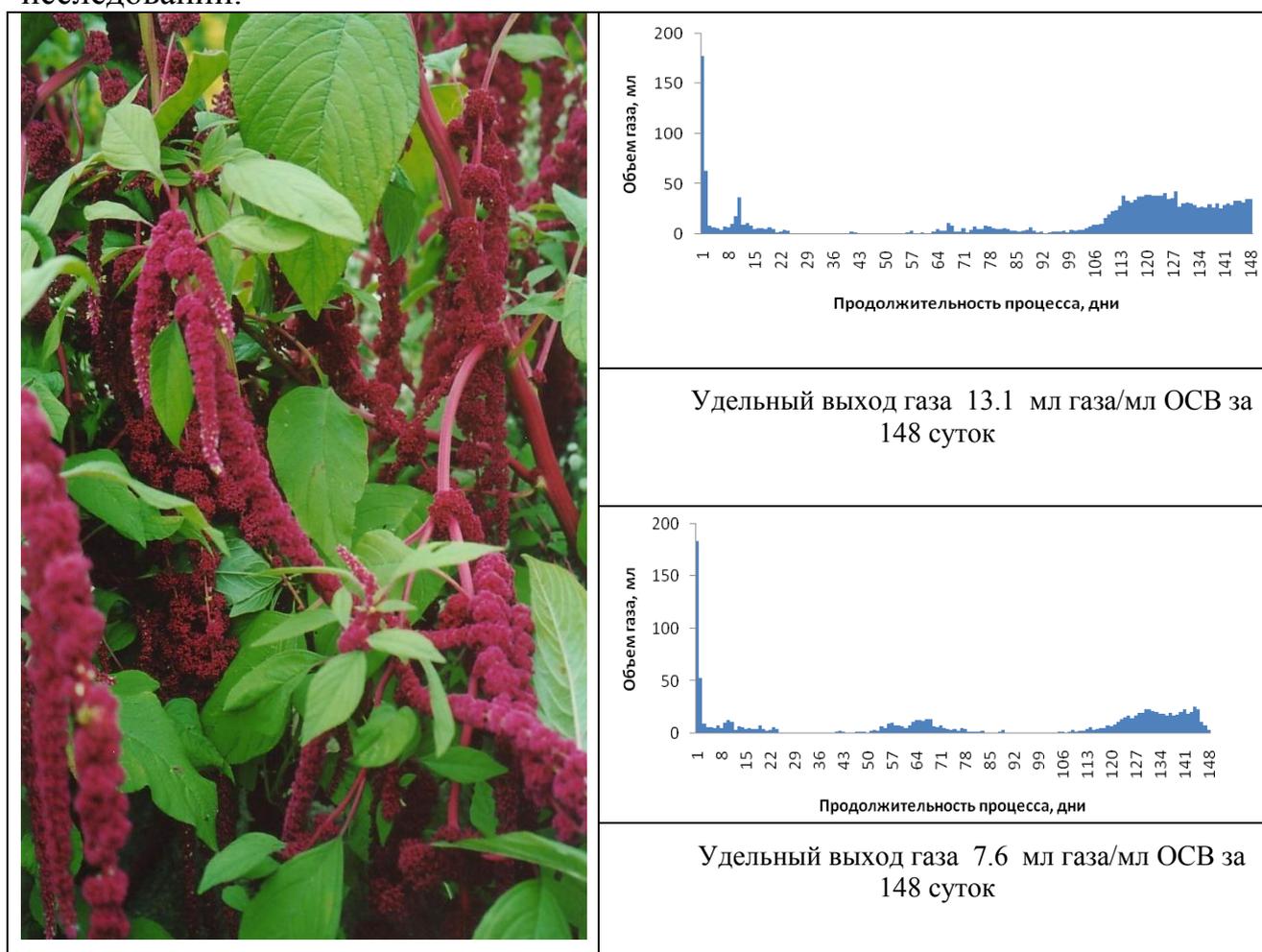


**Рис. 6.** Предполагаемый метаболический путь белого фосфора (знаками вопроса обозначены еще не обнаруженные превращения).

Поскольку в литературе до начала наших исследований отсутствовали сведения о микроорганизмах, устойчивых к  $\text{P}_4$ , представленная работа имеет бесспорную новизну. Следующим важнейшим этапом исследований станет поиск ферментных систем, способных принимать активное участие в разложении белого фосфора.

Окислительными эквивалентами для окисления белого фосфора, по-видимому, служит ряд веществ. В первые сутки сбраживания это, безусловно, молекулярный кислород воздуха. Специально мы не создавали анаэробную среду, она возникала в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. В

первые сутки осадок всегда очень активно выделял газ (практически состоящий из одного углекислого газа), поскольку аэробный метаболизм значительно более интенсивный процесс. На вторые сутки выход газа снижается, и он насыщается сероводородом. Таким образом, теперь в качестве окислителей выступают сульфаты и нитраты, содержащиеся в осадке. В течение первой недели анаэробного сбраживания осадок резко меняет свойства. Если, будучи свежим, он имеет коричневый цвет и слабый запах, то в анаэробных условиях становится угольно-черным и чрезвычайно зловонным. Это – признаки выделения сероводорода и накопления сульфидов, то есть, сульфатредукции. Вероятно, эти процессы восстановления сопровождались окислением белого фосфора. Еще через две – три недели запах сероводорода ослабевал, иногда до полного исчезновения, а выделяющийся газ насыщался метаном. То есть, происходило восстановление соединений углерода. Однако вопрос об истинной химической природе источников окислительных эквивалентов при микробиологическом окислении белого фосфора в ОСВ требует дальнейших исследований.

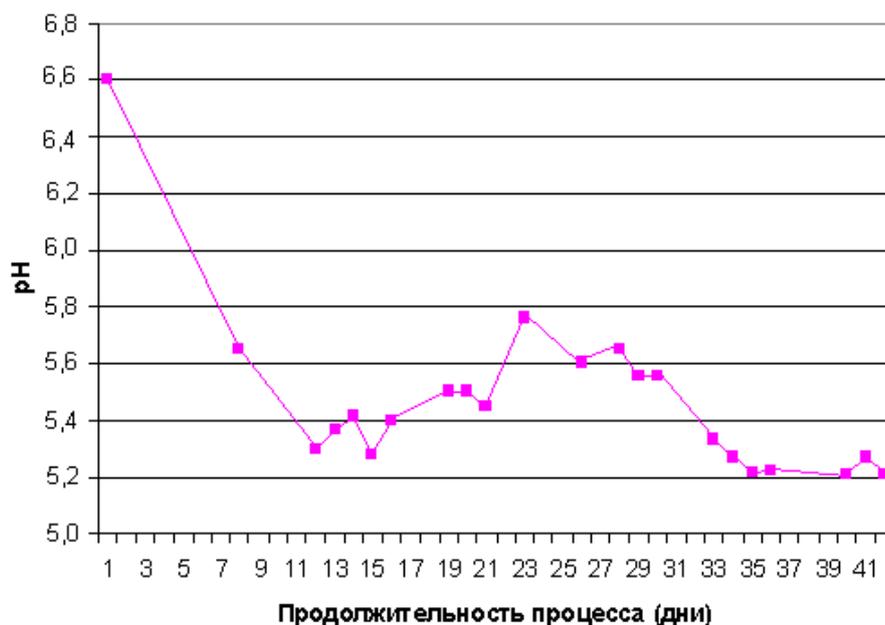


**Рис. 7.** Слева: растение из рода амарант (*Amaranthus* L.). Изображение с сайта <http://animalsfoto.com>. Справа: кинетика выделения газа в опыте с добавлением (вверху) и без добавления (внизу) фитомассы амаранта.

Сельскохозяйственные растения рода *Amaranthus* L. являются богатым источником белка, сбалансированного по аминокислотному составу. Было изучено влияние фитомассы амаранта на переработку белого фосфора ОСВ. Для сокращения лаг-фазы роста микрофлоры ОСВ, в контроль и опыт была добавлена биомасса растения амарант (*A. cruentus* L.), который является эффективным стимулятором метанового брожения. В одном из экспериментов фитомасса амаранта не добавлялась. Присутствие в осадке фитомассы амаранта заметно ускоряет процесс адаптации микрофлоры к белому фосфору, что связано, в первую очередь, с его питательными свойствами (рис. 7). В опыте без добавления в ОСВ фитомассы амаранта присутствовала длительная лаг-фаза - активация газообразования наблюдалась только после 100 дней эксперимента [13].

Таким образом, добавляя богатый источник питательных веществ в осадок, можно сокращать непродуктивную лаг-фазу и ускорять детоксикацию сточных вод, в том числе и содержащих белый фосфор.

Известно, что белый фосфор нестабилен и легко диспропорционирует в щелочных условиях. Однако рН образцов ОСВ на протяжении выдерживания в анаэробных условиях снижается. Сходные процессы закисления сброживаемого в анаэробных условиях ОСВ описаны нами в работе [18]. Показатель рН среды измерялся в непрерывном режиме портативным рН-метром. Свежий ОСВ обычно имеет среду, близкую к нейтральной (рН 7 или чуть выше), а после сброживания в течение более двух месяцев значения рН падают до 6 и даже ниже, за счет процессов брожения и накопления органических кислот (рис. 8).



**Рис. 8.** Динамика изменения рН в процессе метаногенеза, по [18].

Кислая среда способствует росту устойчивости белого фосфора [20]; следовательно, его распад легче объяснить влиянием ферментативных систем микрофлоры, чем абиотической деструкцией. Это можно считать еще одним аргументом в пользу гипотезы биodeградации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами впервые показана возможность деградации белого фосфора (P<sub>4</sub>) под действием осадка сточных вод (ОСВ) водоочистных сооружений. Показано, что белый фосфор угнетает рост микроорганизмов за счет образования токсичных промежуточных продуктов его деградации. Выявлено, что эубактерии обладают большей устойчивостью к белому фосфору и продуктам его распада, чем метаногены. Получены культуры микроорганизмов, растущих в ОСВ с содержанием белого фосфора 0,01–0,1% масс. Установлено, что снижение концентрации P<sub>4</sub> обратно пропорционально продолжительности лаг-фазы роста и прямо пропорционально активности метаболических процессов микрофлоры. Проведен поиск метаболитов белого фосфора и предложен путь его метаболизма.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 14-08-31091 мол\_а.*

Список литературы:

1. Toxicological profile for white phosphorus // U.S. Department of Health and Human Services. USA. 1997. 248 p.
2. *Вербовой А.Ф.* // Казанский медицинский журнал. 2002. Т. 83. № 5. С. 147.
3. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 2. С. 1.
4. *Бадюгин И.С.* // Военно-медицинский журнал. 2009. Т. 330. № 9. С. 20.
5. *Bohn H.L., Johnson G.V., Cliff J.H.* // J. Agr. Food Chem. 1970. V. 18. No. 6. P.1172.
6. *Spanggard R.J., Renwick R., Chou T.-W., Wilson R., Podoll R.T., Mill T., Parnas R., Platz R., Roberts D.* // Final Report – SRI International, Menlo Park, CA. Contract № DAMD17-82-C-2320. AD176922. Prepared by SRI International, Menlo Park, Calif., for U.S. Army Medical Research and Development Command. 1985. 48 p.
7. *Rodriguez A., Bohn H.L., Johnson G.V.* // Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1972. V. 36. No 2. P. 364.
8. *Jackman R.H., Lambert J.P., Rothbaum H.P.* // N.Z.J. Agric. Res. 1970. V. 13. No 2. P. 232.
9. *Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоев Д.М., Болормаа Ч., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. Т. 153. Кн. 2. С. 110.
10. *Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 1. С. 22.
11. *Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36. № 10. С. 1.
12. *Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36. № 12. С. 34.
13. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Валидов Ш.З., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Белостоцкий Д.Е., Сапармырадов К.А., Тухбатова Р.И., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44. № 12. С.1.
14. *Neilson A.H., Allard A.-S.* Environmental Degradation and Transformation of Organic Chemicals. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group. 2007. 710 p.
15. *Наумова Р.П.* Микробный метаболизм неприродных соединений. Казань: Изд-во Казанского университета, 1985. 239 с.
16. *Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 3. С. 1.

17. Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 4. С. 1.
18. Миндубаев А.З., Минзанова С.Т., Скворцов Е.В., Миронов В.Ф., Зобов В.В., Ахмадуллина Ф.Ю., Миронова Л.Г., Белостоцкий Д.Е., Коновалов А.И. // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 4. С. 220.
19. Karhadkar P.P., Audic J.-M., Faup G.M., Khanna P. // Water Research. 1987. V. 21. No 9. P. 1061.
20. Милюков В.А., Будникова Ю.Г., Суняшин О.Г. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 9. С. 859.
21. Sieber J.R., Le H.M., McInerney M.J. // Environmental Microbiology. 2014. V. 16. No 1. P. 177.
22. Foster T.L., Winans L., Helms J.R., Helms S.J.S. // Applied and Environmental Microbiology. 1978. V. 35. No 5. P. 937.

## ANAEROBIC DETOXICATION OF WHITE PHOSPHORUS BY MICROORGANISMS IN SEWAGE SEDIMENTS

***A. Z. Mindubaev<sup>1\*</sup>, A. D. Voloshina<sup>1</sup>, N. V. Kulik<sup>1</sup>, K. A. Saparmyradov<sup>2</sup>,  
Kh. R. Khayarov<sup>2</sup>, S. T. Minzanova<sup>1</sup>, L. G. Mironova<sup>1</sup>, and D. G. Yakhvarov<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>State Budgetary-Funded Institution of Science Arbuzov Institute of Organic and Physical  
Chemistry of Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan', Russia

\*e-mail: mindubaev@iopc.ru

<sup>2</sup>Kazan (Volga region) Federal University, Kazan', Russia

Received March 15, 2017

**Abstract** – The results of studying biodegradation of a hazardous toxicant – white phosphorus are presented, after the latter has been introduced into sewage sludge samples obtained from wastewater treatment facilities, at a concentration level ranging from 0.001 to 0.1%. It is shown that, under anaerobic conditions, white phosphorus is oxidized yielding non-toxic water-soluble compounds. Cultures of actinomycetes grown at a white phosphorus concentration of up to 0.1% have been obtained. The rate of P<sub>4</sub> concentration decrease in wastewater sediments is inversely proportional to the duration of the microflora lag-growth phase. A hypothetical metabolic pathway of white phosphorus is discussed.

**Keywords:** detoxication, white phosphorus, sewage sludge, anaerobic conditions, gas evolution kinetics, gas chromatography–mass spectrometry, metabolic pathway, nuclear magnetic resonance.

## ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

*С. Ю. Петрова\*, Т. Н. Гомолко, О. А. Борис*

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
г. Минск, Республика Беларусь, \*e-mail: petrova524a@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Представлены результаты токсиколого-гигиенических исследований химического средства защиты растений - протравителя ВИАЛ Трио, который представляет собой водно-суспензионный концентрат композиции на основе трех фунгицидов: прохлораза, тиабендазола и ципроконазола. Исследования проведены с учетом принципов идентификации и классификации опасностей химической продукции. Показано, что по параметрам острой токсичности при однократном внутрижелудочном и дермальном путях поступления препарат относится к малоопасным веществам (4 класс опасности). По результатам изучения раздражающих свойств на кожу и слизистую оболочку глаз лабораторных животных, изучаемый препарат относится к веществам, не обладающим раздражающим действием на кожные покровы и умеренным раздражающим действием на слизистые оболочки, не обладает кумулятивным эффектом, не оказывает сенсибилизирующего действия в тесте опухания лапы мыши.

*Ключевые слова:* токсичность, среднесмертельная доза ( $LD_{50}$ ), кумулятивные свойства, ирритативное действие, кожно-раздражающее действие, сенсибилизирующее действие.

### ВВЕДЕНИЕ

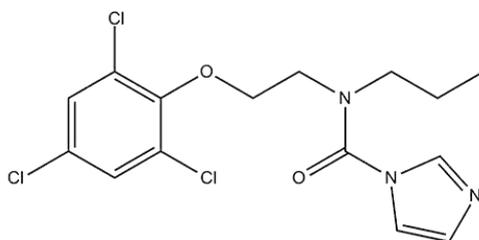
Неуклонное развитие химической индустрии, отраслей промышленности и сельского хозяйства, связанных с применением химических веществ, в том числе токсичных и потенциально опасных, вызывает острую необходимость наличия достоверной информации о токсических свойствах этих веществ с целью разработки профилактических и превентивных мер при обращении с ними. Как и в большинстве стран мира, в Беларуси отмечается тенденция к увеличению числа используемых средств защиты растений, что позволяет производить ротацию пестицидов во избежание появления популяций вредителей, устойчивых к действию применяемых препаратов.

Для предупреждения неблагоприятных последствий применения вновь синтезированных средств защиты растений необходимо проводить исследования по изучению их токсических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

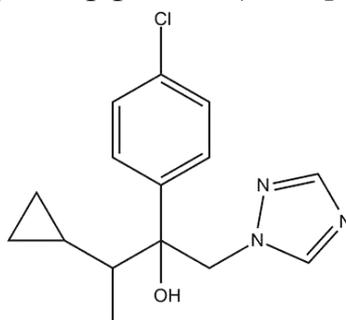
Материалом исследований являлось вновь синтезированное средство защиты растений – протравитель ВИАЛ Трио, ВСК (водно-суспензионный концентрат). Препарат предназначен для применения в сельском хозяйстве в

качестве системного фунгицида для протравливания семенного материала сельскохозяйственных культур от комплекса болезней и представляет собой водно-суспензионный концентрат, содержащий следующие действующие вещества: 120 г/л прохлораз, 30 г/л тиабендазола и 5 г/л ципроконазола. Структуры данных соединений представлены на рис. 1.



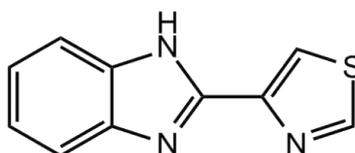
Прохлораз  $C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$

[N-пропил-N-[2-(2,4,6-трихлорфенокси)этил]имидазол-1-карбоксамид]



Ципроконазол  $C_{15}H_{18}ClN_3O$

[(2*RS*,3*RS*;2*RS*,3*SR*)-2-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)бутан-2-ол]



Тиабендазол  $C_{10}H_7N_3S$

[2-(4-тиазолил)-1*H*-бензимидазол]

**Рис. 1.** Химические структуры соединений, входящих в состав протравителя ВИАЛ Трио.

Для проведения токсиколого-гигиенических исследований использовались общепринятые в лабораторной практике методы исследований: токсикологические, биохимические, гематологические. Эксперименты на животных проведены с соблюдением правил биоэтики. Исследования проведены в соответствии с техническими нормативными правовыми актами, руководствами. Статистическая обработка полученных результатов проведена с использованием компьютерной программы STATISTICA 6 [1, 2].

### ***Определение параметров острой внутрижелудочной токсичности препарата***

Параметры острой пероральной токсичности определяли в серии экспериментов на белых беспородных крысах (самцы) при интрагастральном введении препаратов в дозах 5010, 6340, 7940, 10000 мг/кг. Препарат интрагастрально с помощью иглы-зонда вводили белым крысам массой  $220 \pm 10$  г, дозы объемно не превышали физиологической вместимости желудка. Динамику выживания и развития явлений интоксикации (раздражающий эффект слизистой рта, угнетение животных, адинамию и некоторые другие признаки отравления), а также гибель животных регистрировали в течение 14 суток.

### ***Определение параметров острой дермальной токсичности препарата***

Параметры острой дермальной токсичности определяли в эксперименте на белых беспородных крысах (самки) при нанесении на кожу в нативном виде в дозе 2000 мг/кг.

### ***Определение ирритативного и кожно-раздражающего действия***

Кожно-раздражающее действие образца определяли путем нанесения препарата в дозе 20 мг/см<sup>2</sup> на выстриженные участки кожи белых крыс размером 4 x 4 см.

Ирритативное действие протравителя изучали путем однократной инстилляции 50%-ного раствора препарата в нижний конъюнктивальный свод глаз кроликов.

### ***Определение кумулятивных свойств***

Кумулятивные свойства изучены при 20-кратном дозозмонотонном внутрижелудочном введении в дозе 500,0 мг/кг для гербицида и в дозе 194,0 мг/кг для адьюванта. Животным контрольной группы внутрижелудочно вводили дистиллированную воду в эквивалентных объемах.

### ***Определение сенсibilизирующего действия***

Эксперименты проведены *in vivo*. Для изучения сенсibilизирующей способности во внутрикожном тесте опухания лапы мыши (ВТОЛ) использованы взрослые самцы мышей весом  $20 \pm 2$  г.

Состояние сенсibilизации воспроизводили с помощью смеси 0,33% раствора препарата в физиологическом растворе и полного адьюванта Фрейнда (ПАФ) при соотношении 1:1. В объеме 60 мкл смесь внутрикожно вводили подопытным животным в основание хвоста. В контроле использовали смесь физиологического раствора и ПАФ в эквивалентном объеме. На шестые сутки после введения препарата для определения гиперчувствительности замедленного типа (ГЗТ) внутрикожно вводили разрешающую дозу препарата (по 40 мкг 0,33%-ного раствора каждого препарата в физиологическом растворе на животное) в апоневроз задней лапы. Результаты провокационного внутрикожного теста опухания лапы (ТОЛМ) учитывали через 24 часа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях однократного внутрижелудочного введения средняя смертельная доз препарата для белых крыс составляет 7710 мг/кг, что позволяет отнести препарат к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном внутрижелудочном введении [3, 4].

При нанесении на кожу протравителя гибель животных и выраженные симптомы интоксикации отсутствовали. LD<sub>50</sub> препарата при нанесении на кожу белых крыс составляет более 2000 мг/кг, что позволяет отнести препарат к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном нанесении на кожу [3, 4].

Однократное нанесение протравителя ВИАЛ Трио, ВСК (в дозе 20 мг/см<sup>2</sup> на выстриженные участки кожи белых крыс размером 4 x 4 см на 4 часа приводило к развитию эритемы и отеку. Среднесуммарный балл выраженности раздражающего действия составляет 0 баллов. Следовательно, препарат относится к веществам, не обладающим раздражающим действием на кожные покровы по выраженности раздражающего действия [1, 3, 4].

Однократные инстилляции 50%-ного раствора препарата в нижний конъюнктивальный свод глаз кроликов приводил к гиперемии слизистой у экспериментальных животных, наблюдающихся в течение последующих суток наблюдения. Среднесуммарный балл выраженности ирритативного действия составляет 1,0 балл. Следовательно, препарат относится к веществам, обладающим слабым раздражающим действием на слизистые оболочки глаз по выраженности ирритативного действия [1, 3, 4].

В таблицах 1-5 приведены данные по влиянию протравителя ВИАЛ Трио, ВСК на физиологические и биохимические показатели белых крыс при дозозависимом внутрижелудочном поступлении препарата в течение месяца (5 раз в неделю).

В ходе эксперимента статистически значимых различий по массе тела по сравнению с контрольными животными не отмечено (таблица 1).

**Таблица 1.** Изменение массы тела белых крыс, Ме (25%; 75%, квартили)

Группы животных	Показатели
	Масса тела, г
Контроль	230,0 (230,0; 250,0)
Препарат	240,0 (220,0; 250,0) p = 0,06*

*Примечание:* Ме - медианы, \*- статистически достоверные различия по отношению к контролю при p < 0,05 (аналогично в таблицах 2-6)

Установлено, что внутрижелудочное введение препарата приводит к снижению уровня глюкозы в крови подопытных животных. Статистически значимых изменений остальных показателей в сыворотке крови подопытных животных по сравнению с контрольной группой не отмечено (таблица 2).

**Таблица 2.** Биохимические показатели крови белых крыс, Ме (25%;75%, квартили)

Показатели	Группы животных	
	Контроль	1
АлАТ, Ед/л	82,50 (70,50; 87,30)	80,40 (69,50; 103,30) p = 0,95
АсАТ, Ед/л	311,2 (284,4; 341,9)	290,4 (256,6; 374,0) p = 0,65
Мочевина, ммоль/л	7,50(7,16; 8,62)	8,19 (6,93; 8,70) p = 0,95
Креатинин, мкмоль/л	49,60 (44,60; 52,30)	45,80 (44,80; 50,40) p = 0,61
Общий белок, г/л	86,40 (83,70; 88,50)	86,30 (79,50; 91,40) p = 0,70
Глюкоза, ммоль/л	6,64 (6,18; 7,59)	5,81 (5,15; 6,23) p = 0,02*

При повторном внутрижелудочном поступлении препарата отмечено достоверное снижение величин относительных коэффициентов массы (ОКМ) селезенки в опытной группе животных. ОКМ печени, почек, сердца и надпочечников не отличались от величин, полученных в контрольной группе лабораторных животных (таблица 3).

**Таблица 3.** Относительные коэффициенты массы внутренних органов белых крыс, Ме (25%;75%, квартили)

Изучаемые показатели, кг <sup>-3</sup> /кг	Группы животных	
	Контроль	1
ОКМ печени	29,70 (29,30; 31,90)	33,10 (31,10; 34,60) p = 0,07
ОКМ почек	6,10 (5,60; 6,60)	6,40 (5,70; 6,70) p = 0,41
ОКМ сердца	3,30 (3,10; 3,70)	3,20 (3,10; 3,50) p = 0,48
ОКМ селезенки	4,90 (4,40; 5,10)	4,10 (4,00; 4,50) p = 0,04*
ОКМ надпочечников	0,17 (0,15; 0,17)	0,16 (0,14; 0,17) p = 0,52

Дозомонотонное внутрижелудочное введение препарата привело к изменению содержания форменных элементов крови, а именно – повышенному содержанию тромбоцитов в периферической крови. Количество эритроцитов, лейкоцитов и гемоглобина у опытных животных не отличалось от контрольной группы (таблица 4).

**Таблица 4.** Морфологический состав периферической крови белых крыс, Ме (25%;75%, квартили)

Изучаемые показатели	Группы животных	
	Контроль	1
Эритроциты, ·10 <sup>12</sup> /л	7,74 (7,01; 8,13)	7,11 (6,85; 7,30) p = 0,08
Лейкоциты, ·10 <sup>9</sup> /л	19,00 (17,50; 22,00)	19,50 (18,90; 22,20) p = 0,52
Гемоглобин, г/л	150,0 (147,0; 155,0)	148,0 (142,0; 156,0) p = 0,61
Тромбоциты, ·10 <sup>9</sup> /л	825,0 (707,0; 832,0)	993,0 (931,0; 1166,0) p = 0,003*

При воздействии препарата со стороны показателей функционального состояния почек у подопытных животных отмечено снижение креатинина в сравнении с контролем. Достоверных отличий остальных показателей по сравнению с контрольной группой не выявлено (таблица 5).

**Таблица 5.** Показатели функционального состояния почек белых крыс, Me (25%;75%, квартили)

Показатели	Группы животных	
	Контроль	1
Диурез, мл/сутки	10,80 (8,80; 12,90)	11,50 (9,50; 12,70) p = 0,87
pH, у.е.	7,00 (7,00; 7,50)	7,00 (6,50; 8,00) p = 0,34
Мочевина, ммоль/л	159,00 (146,00; 166,00)	188,0 (153,0; 223,0) p = 0,23
Креатинин, ммоль/л	4825,0 (4550,0; 5050,0)	3800,0 (3550,0; 3850,0) p = 0,001*
Общий белок, моль/л	1,05 (1,00; 1,30)	0,90 (0,70; 1,00) p = 0,07

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что дозозависимое внутрижелудочное введение препарата в течение месяца (5 раз в неделю) не приводило к гибели 50% лабораторных животных. В условиях повторного 30-суточного внутрижелудочного введения препарата белым крысам в дозе, кратной 1/10 LD<sub>50</sub>, кумулятивных эффектов по критерию смертности не выявлено. Коэффициент кумуляции – больше 5,1. Протравитель ВИАЛ Трио, ВСК оказывает общетоксическое действие с преимущественным нарушением функции печени и белкового обмена.

При изучении сенсибилизирующего действия препарата на белых мышах не выявлено наличия достоверных изменений среднегрупповых показателей теста опухания лапы мыши (ТОЛМ) опытных и контрольных животных, следовательно, у изучаемого препарата отсутствует существенная сенсибилизирующая способность (таблица 6).

**Таблица 6.** Показатели алергизации белых мышей, сенсибилизированных внутрикожно препаратом, Me (25%, 75%, квартили)

Препарат, показатели	Группы сравнения	
	Контроль	Опыт
	0,012 ± 0,003	0,014 ± 0,005 p = 0,48

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований с учетом принципов идентификации и классификации опасностей, по параметрам острой токсичности при внутрижелудочном и дермальном путях химическое средство защиты растений - протравитель ВИАЛ Трио, ВСК (120 г/л прохлораз + 30 г/л тиабендазол + 5 г/л ципроконазол) относится к 4 классу опасности (малоопасное вещество). Препарат относится к веществам, не обладающим раздражающим действием на кожные покровы и обладающим умеренным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз. В условиях повторного 30-суточного внутрижелудочного введения препарата белым крысам, кумулятивных эффектов по критерию смертности не выявлено. Коэффициент кумуляции препарата – больше 5,1. При этом установлено, что гербицид оказывает общетоксическое действие с преимущественным нарушением функции печени и белкового обмена. Снижение уровня креатинина в моче может свидетельствовать о нарушении метаболических процессов,

сопровождающихся расстройствами белкового обмена в организме, а также о возможном снижении активности щитовидной железы.

Препарат не оказывает сенсibiliзирующего действия в тесте опухания лапы мыши.

Список литературы:

1. Инструкция 1.1.11-12-35-2004 «Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ (определение параметров острой токсичности)».
2. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов № 4263-87: утв. МЗ СССР 13 марта 1987 г. Киев, 1988.
3. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Раздел 15. Требования к пестицидам и агрохимикатам.
4. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».
5. ГОСТ 31340-2007 «Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования».

---

## STUDY OF TOXICOLOGICAL AND HYGIENIC CHARACTERISTICS OF PLANT PROTECTION AGENT

*S. Yu. Petrova\*, T. N. Gomolko, and O. A. Boris*

Republican Unitary Enterprise “Scientific and Practical Centre of Hygiene”,  
Minsk, Republic of Belarus, \*e-mail: petrova524a@mail.ru

Received April 20, 2017

**Abstract** – The results are presented referring to studying toxicological and hygienic characteristics of a chemical agent for plant protection – VIAL Trio, disinfectant. The agent represents an aqueous suspension of concentrated composition involving three fungicides, i.e. prochloraz, thiabendazole, and cyproconazole. The research has been carried out taking into account the principles of identification and classification of hazardous chemical production. Acute toxicity experiments with single dose intestinal and dermal routes of administration have shown that the agent can be classified as a low-risk substance (hazard class 4). The results of testing agent’s skin irritant action and its irritant action on eye membrane sensibility of laboratory animals have revealed that the agent refers to substances that do not irritate skin and have moderate irritant effect on mucous membranes; also the agent does not exhibit a cumulative effect and has no sensitizing effect in mouse paw edema test.

*Keywords:* toxicity, average lethal dose (LD<sub>50</sub>), cumulative properties, irritant action, skin irritant effect, sensitizing effect.

## МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИБИОТИКОВ ПЕНИЦИЛЛИНОВОЙ ГРУППЫ В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*Е. И. Полянских, А. Г. Полоневич\*, Л. Л. Бельшева*

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», г. Минск,  
Республика Беларусь, \*e-mail: [gannapalanevich@gmail.com](mailto:gannapalanevich@gmail.com)

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Разработана методика одновременного определения остаточного содержания восьми антибиотиков группы пенициллина в продукции животного происхождения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Выделение аналитов из пищевой матрицы включает жидкостную экстракцию смесью воды и ацетонитрила, очистку от липидов гексаном и твердофазную экстракцию. Разделение определяемых соединений проводят на обращеннофазной колонке в режиме градиентного элюирования, количественное определение – по матричной калибровке методом внутреннего стандарта. Диапазон определяемых концентраций для каждого пенициллина в молоке и молочной продукции – от 2 до 100 мкг/кг, в мясе и мясных продуктах – от 10 до 800 мкг/кг.

*Ключевые слова:* пенициллины, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрическое детектирование, экстракция, твердофазная экстракция, продукты питания животного происхождения.

### ВВЕДЕНИЕ

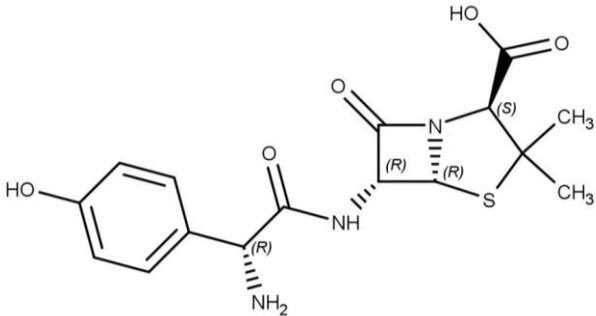
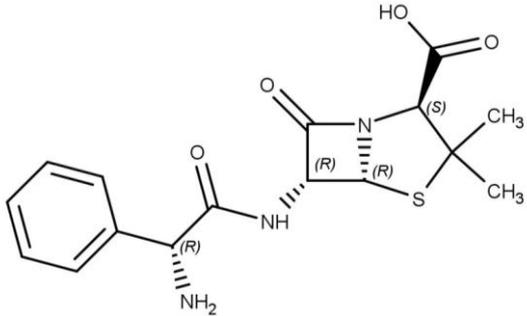
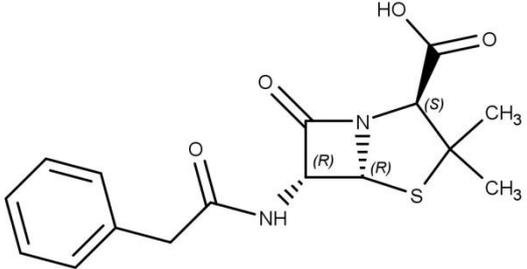
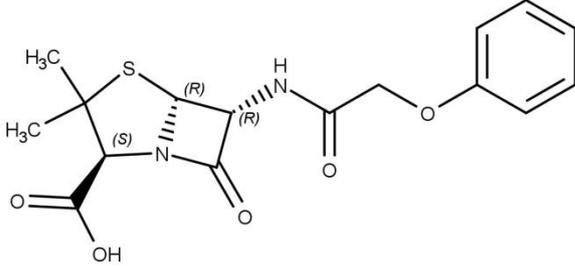
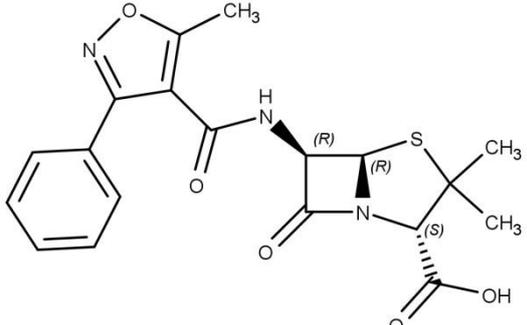
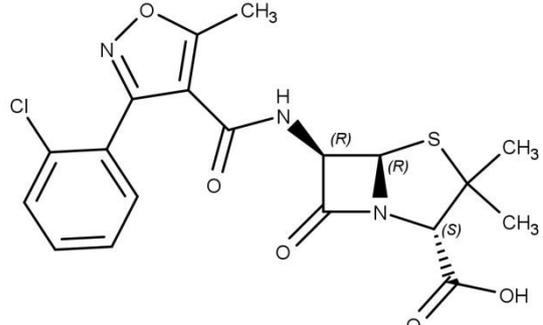
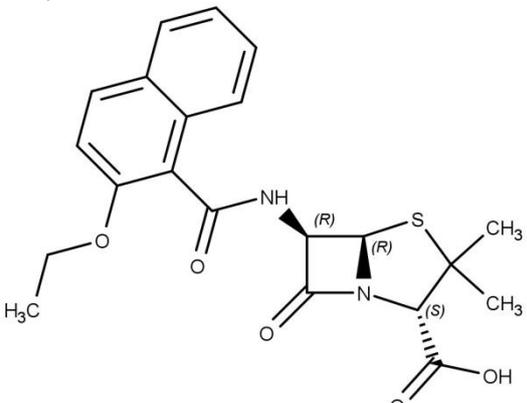
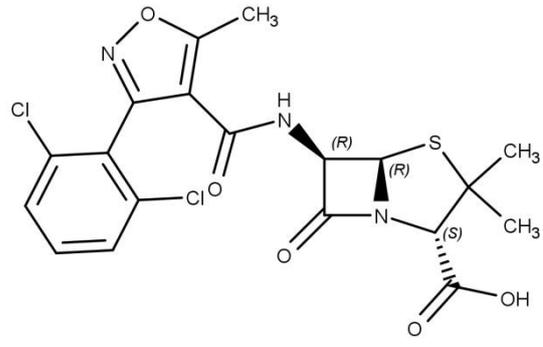
Пенициллины представляют собой сложные соединения, содержащие в своей структуре  $\beta$ -лактамное и тиазолидиновое кольца, относятся к бета-лактамным антибиотикам. Бета-лактамные антибиотики нашли широкое применение в медицинской практике, так как обладают надежностью, относительно широким спектром антимикробного действия, высокой активностью, стабильностью и эффективностью. Механизм антибактериального действия пенициллинов заключается в блокировании конечной стадии синтеза стенки бактерий, в результате чего происходит лизис клетки. Благодаря хорошим антимикробным свойствам, антибиотики пенициллиновой группы широко используются в ветеринарии для лечения и профилактики заболеваний. Однако введение антибиотиков сельскохозяйственным животным может привести к загрязнению ими пищевых продуктов. Употребление такой продукции приводит к изменению кишечной микрофлоры человека, размножению патогенных микробов, возникновению аллергических заболеваний [1, 2]. В Республике Беларусь и в Таможенном Союзе в соответствии с санитарно-гигиеническими требованиями

установлены максимально допустимые уровни остаточного содержания пенициллинов в пищевых продуктах.

Так, в молоке и продуктах переработки молока содержание пенициллина G, ампициллина и амоксициллина не должно превышать 4 мкг/кг, диклоксациллина, клоксациллина, оксациллина и нафциллина – 30 мкг/кг. В мясе, печени, почках и жире всех видов убойных животных установлены следующие максимально допустимые уровни содержания: 50 мкг/кг для пенициллина G, ампициллина, амоксициллина, 300 мкг/кг для диклоксациллина, клоксациллина, оксациллина и нафциллина, 25 мкг/кг для пенициллина V в свинине и домашней птице [3-5]. Структурные формулы, молекулярные формулы и молярные массы восьми контролируемых пенициллинов приведены на рисунке 1.

Для разных продуктов питания используют различные методики определения антибиотиков пенициллиновой группы, в которых способы подготовки проб обусловлены природой пищевой матрицы и структурой извлекаемых пенициллинов. В целом процедура подготовки проб должна включать стадию выделения антибиотиков из пищевой матрицы и стадию очистки экстракта. Для выделения пенициллинов, согласно литературным данным, в основном используют фосфатные буферные растворы с показателем рН в диапазоне 6,5 – 9,2 и полярный органический растворитель ацетонитрил, так как в структуре пенициллинов присутствуют полярные функциональные группы, обуславливающие гидрофильные свойства данных аналитов. Согласно опубликованным данным, не рекомендуется использовать сильно кислые растворы для выделения пенициллинов из пищевых матриц и осаждения молочных белков, так как это способствует деструкции рассматриваемых антибиотиков с образованием пенициллиновой кислоты. Деструкция пенициллинов также может происходить при взаимодействии с метанолом. При анализе пищевых продуктов с большим содержанием липидов для обезжиривания проб используют различные приемы: вымораживание, центрифугирование, экстракцию липидов неполярными органическими растворителями [6-14].

Таким образом, целью настоящей работы явилась разработка унифицированной, воспроизводимой и высокочувствительной методики одновременного определения остаточных количеств восьми антибиотиков пенициллиновой группы (амоксициллина (AMOXI), ампициллина (AMPI), пенициллина G (PCN G), пенициллина V (PCN V), оксациллина (OXA), клоксациллина (CLOX), нафциллина (NAF) и диклоксациллина (DICLOX)) в продукции животного происхождения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС), соответствующей санитарно-гигиеническим требованиям Республики Беларусь и Таможенного Союза.

<p><b>Амоксициллин</b> <math>C_{16}H_{19}N_3O_5S</math>  <math>M = 365,4</math> г/моль</p> 	<p><b>Ампициллин</b> <math>C_{16}H_{19}N_3O_4S</math>  <math>M = 349,41</math> г/моль</p> 
<p><b>Пенициллин G</b> <math>C_{16}H_{18}N_2O_4S</math>  <math>M = 334,39</math> г/моль</p> 	<p><b>Пенициллин V</b> <math>C_{16}H_{18}N_2O_5S</math>  <math>M = 350,39</math> г/моль</p> 
<p><b>Оксациллин</b> <math>C_{19}H_{19}N_3O_5S</math>  <math>M = 401,44</math> г/моль</p> 	<p><b>Клоксациллин</b> <math>C_{19}H_{18}ClN_3O_5S</math>  <math>M = 435,88</math> г/моль</p> 
<p><b>Нафциллин</b> <math>C_{21}H_{22}N_2O_5S</math>  <math>M = 414,48</math> г/моль</p> 	<p><b>Диклоксациллин</b> <math>C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_5S</math>  <math>M = 470,33</math> г/моль</p> 

**Рис. 1.** Структурные формулы определяемых антибиотиков группы пенициллина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы, материалы и оборудование.** В качестве стандартных образцов использовали амоксициллина тригидрат (содержание основного вещества 98,7%), ампициллина тригидрат (99,7%), пенициллина G калиевую соль (99,6%), пенициллина V калиевую соль (98,9%), оксациллина натриевой соли моногидрат (99,2%), клоксациллина натревой соли моногидрат (98,5%), нафциллина натриевую соль (99,4%), диклоксациллина натревой соли гидрат (99,0%) и пенициллина G-d7 N-этилпиперидиновую соль (98,0%) производства фирмы «Sigma-Aldrich».

В работе использовали ацетонитрил и метанол для ВЭЖХ ( $\geq 99,9\%$ ) производства «Sigma-Aldrich», *n*-гексан для ВЭЖХ ( $\geq 99,9\%$ ) производства «Panreac»; натрия дигидрофосфат 2-водный ( $\geq 99,0\%$ ) и натрия гидрофосфат 2-водный ( $\geq 99,5\%$ ) производства «Applichem», муравьиную кислоту ( $\geq 98\%$ ) производства «Acros Organics», натрия гидроксид (ч.д.а.). Деионизованную воду получали с помощью системы очистки воды Easy pure II RF/UV (D7035).

Использовали следующие картриджи для твердофазной экстракции (ТФЭ): Cromabond HR-X 60 мг и Cromabond C<sub>18</sub> 500 мг производства «Macherey-Nagel», Oasis HLB 60 мг и Oasis HLB 150 мг производства «Waters», Agilent OPT 60 мг производства «Agilent Technologies».

Условия хроматографирования изучали на колонках Zorbax SB C<sub>18</sub> (2,1 x 150 мм, зернение 3,5 мкм), Zorbax SB C<sub>8</sub> (2,1 x 150 мм, 3,5 мкм), Zorbax Eclips Plus C<sub>18</sub> (3,0 x 100, 1,8 мкм) и Zorbax Eclips Plus C<sub>8</sub> (3,0 x 100, 1,8 мкм) производства фирмы «Agilent Technologies».

Фильтрование проб перед проведением ВЭЖХ-МС/МС анализа осуществляли с помощью мембранных шприцевых фильтров (13 мм, 0,2 мкм) из регенерированной целлюлозы («Agilent Technologies»).

Количественное определение проводили с помощью жидкостного хроматографа Agilent 1200 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6410 (фирма «Agilent Technologies»).

**Приготовление стандартных растворов.** Все стандартные растворы пенициллинов готовили в воде. Основные стандартные растворы с концентрацией 1,0 мг/см<sup>3</sup> готовили для каждого анализа индивидуально и хранили замороженными при температуре (20 ± 5)°С. Рабочие стандартные растворы смеси пенициллинов с концентрациями 10 и 1 мкг/см<sup>3</sup>, 100, 50 и 10 нг/см<sup>3</sup> готовили непосредственно перед проведением исследований. Рабочий раствор внутреннего стандарта пенициллина G-d7 N-этилпиперидиновой соли концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup> также готовили непосредственно перед проведением исследований.

**Подготовка проб.** Навески гомогенизированных продуктов массой 1,00 г взвешивали в полипропиленовых пробирках объемом 50 см<sup>3</sup> и вносили рабочий раствор внутреннего стандарта: 0,05 см<sup>3</sup> для молочных продуктов и 0,10 см<sup>3</sup> для мясных продуктов. По прошествии 10 минут к содержимому пробирок приливали 2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и тщательно перемешивали, затем добавляли 10 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещали на 10 минут на электровстряхиватель. Далее пробы центрифугировали при 10000 об/мин в

течение 10 минут при температуре 5°C. Супернатант переносили в новые полипропиленовые пробирки, помещали на нагревательный модуль и упаривали ацетонитрильный экстракт в токе воздуха при 40°C до удаления органического растворителя. К полученному остатку приливали 5 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора с рН 6,5 и 5 см<sup>3</sup> гексана, встряхивали в течение 5 мин. Далее содержимое пробирок оставляли в покое для достижения межфазного равновесия. Гексановую фракцию отбрасывали, оставшийся водный экстракт оставляли для дальнейшей очистки методом твердофазной экстракции.

**Очистка и концентрирование методом твердофазной экстракции.** Полученные водные экстракты очищали на картриджах Oasis HLB (6 см<sup>3</sup>, 150 мг). Картриджи предварительно кондиционировали 6 см<sup>3</sup> метанола и уравнивали 6 см<sup>3</sup> деионизованной воды. Далее пропускали экстракты, промывали картриджи 6 см<sup>3</sup> деионизованной воды и сушили под вакуумом в течение 10 минут. Затем аналиты элюировали 6 см<sup>3</sup> ацетонитрила. Элюат упаривали на нагревательном модуле при 40°C. К остатку приливали 1,0 см<sup>3</sup> деионизованной воды, помещали на встряхиватель на 10 минут и затем фильтровали через мембранный шприцевой фильтр в виалу. Полученный раствор использовали для дальнейшего ВЭЖХ-МС/МС анализа.

**Условия хроматографического разделения.** Разделение определяемых пенициллинов проводили на хроматографической обращеннофазной колонке Zorbax SB C<sub>8</sub> (150 мм × 2,1 мм, зернение 3,5 микрон) в режиме градиентного элюирования. Подвижная фаза А – 0,1% раствор муравьиной кислоты в деионизованной воде, подвижная фаза В – ацетонитрил. Условия элюирования, выраженные в процентном содержании подвижной фазы В, следующие: 0 – 11 мин, от 0% до 60%; 11 – 16 мин, 60%; 16 – 17 мин, от 60% до 100%; 17 – 19 мин, 100%; 19 – 20 мин, от 100% до 0%; 20 – 28 мин, 0%. Скорость потока подвижной фазы – 0,3 см<sup>3</sup>/мин, температура термостата колонки – 40°C, объем вводимой пробы – 20 мкл.

**Параметры масс-спектрометрического детектирования.** Ионизация электроспреем в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Скорость потока газа десольвации – 560 дм<sup>3</sup>/час, температура газа десольвации – 350°C, давление на распылителе – 45 psi, напряжение на капилляре – 4000 В. Параметры воздействия на ионы пенициллинов в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Параметры масс-спектрометрического детектирования пенициллинов в режиме мониторинга множественных реакций с регистрацией положительных ионов

Наименование соединения	Родительский ион, m/z	Дочерние ионы, m/z	Напряжение на фрагменторе, В	Энергия соударений, эВ
Амоксициллин	366,2	349,1 / 114,0	75	2 / 15
Ампициллин	350,2	160,0 / 106,0	95	5 / 15
Пенициллин G	335,2	176,0 / 160,0	80	10 / 15
Пенициллин G-d <sub>7</sub>	342,2	183,2 / 160,1	90	10 / 15

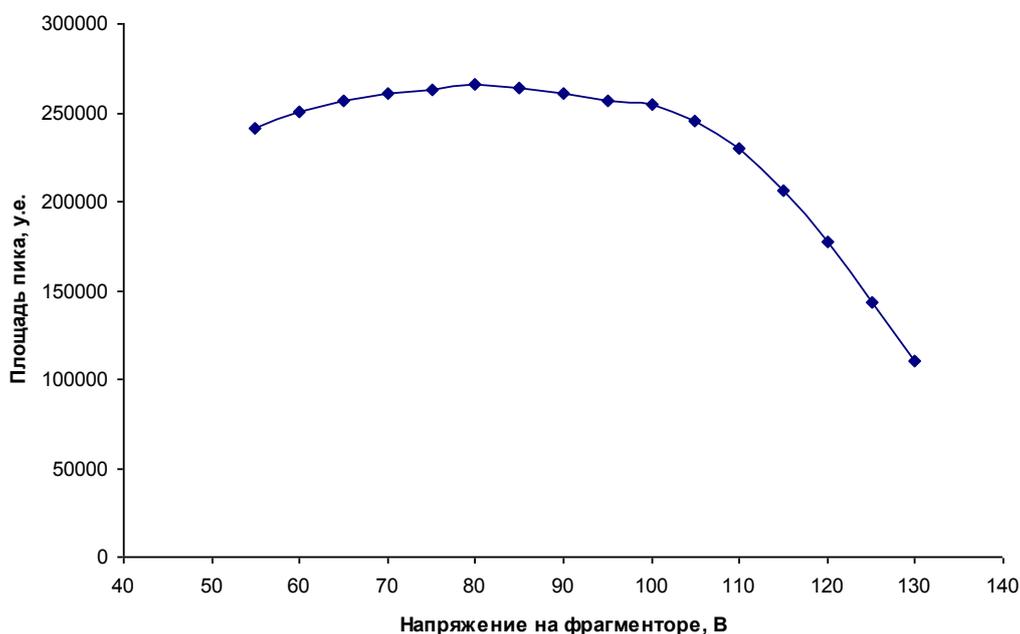
Пенициллин V	351,2	160,1 / 114,1	75	5 / 35
Оксациллин	402,2	243,0 / 160,0	85	10 / 5
Клоксациллин	436,1	277,1 / 160,1	85	10 / 10
Нафциллин	415,2	256,0 / 199,2	95	10 / 5
Диклоксациллин	470,1	311,0 / 160,0	95	10 / 10

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Определение родительских и дочерних ионов.** Ионизацию определяемых соединений осуществляли методом электроспрея (ESI) в режиме регистрации положительно заряженных ионов.

Для определения родительских ионов непосредственно в масс-спектрометрический детектор вводили индивидуальные растворы каждого пенициллина с концентрациями 10 мкг/см<sup>3</sup> и снимали полные масс-спектры. Родительский ион выбирали из наиболее интенсивных сигналов в спектре. В результате для каждого соединения в качестве иона-предшественника была выбрана протонированная молекула (M-H)<sup>+</sup>.

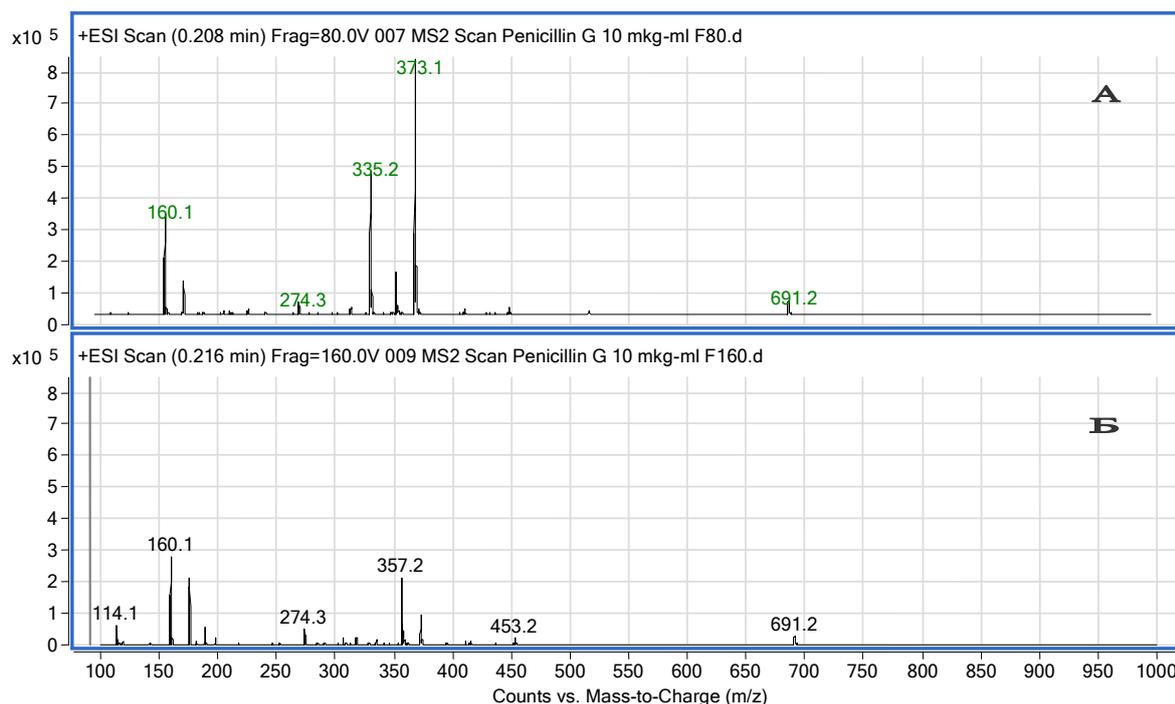
Чтобы обеспечить эффективную передачу выбранных родительских ионов и исключить при переносе их распад на части с различным соотношением массы к заряду (m/z), изучили влияние величины напряжения на фрагменторе (НФ) на отклик каждого иона-предшественника и установили оптимальные значения НФ.



**Рис. 2.** Влияние напряжения на фрагменторе на интенсивность отклика водного раствора пенициллина G с концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup>.

На рисунке 2 представлена зависимость интенсивности отклика для выбранного родительского иона пенициллина G от напряжения на фрагменторе: максимальный отклик родительского иона достигается при 80 В.

Масс-спектры пенициллина G при оптимальном (80 В) и высоком (160 В) напряжении на фрагменторе представлены на рисунке 3.



**Рис. 3.** Масс-спектры раствора пенициллина G при напряжении на фрагменторе 80 В (А) и 160 В (Б).

Из рисунка 3 видно, что при НФ 80 В родительский ион пенициллина G – его протонированная молекула  $(M-H)^+$  с отношением массы к заряду  $m/z$  335,2 – является одним из доминирующих ионов. При напряжении на фрагменторе 160 В он уже не регистрируется, так как высокое напряжение приводит к образованию множества ионов с различным соотношением массы к заряду ( $m/z$ ).

Степень и характер фрагментации родительского иона зависят от энергии соударений (ЭС). Изучено влияние энергии соударений на характер образовавшихся ионов. Для каждого анализата было выделено по три доминирующих дочерних иона и изучено влияние ЭС на величину их отклика. Результаты исследований для пенициллина G представлены в таблице 2: наиболее интенсивные сигналы были получены для дочернего иона с  $m/z$  160,0 при ЭД 5 эВ и для дочернего иона с  $m/z$  176,1, при ЭС 10 эВ. Таким образом, для количественного определения пенициллина G был выбран переход  $335,2 \rightarrow 160,0$  (ЭС 5 эВ), для подтверждения достоверности определения пенициллина G использовали соотношение отклика иона  $m/z$  160,0 к отклику иона  $m/z$  176,1.

**Таблица 2.** Интенсивность отклика дочерних ионов пенициллина G при различных величинах энергии соударений

Дочерний ион пенициллина G, m/z	Энергия соударений, эВ									
	0 эВ	5 эВ	10 эВ	15 эВ	20 эВ	25 эВ	30 эВ	35 эВ	40 эВ	45 эВ
	Интенсивность отклика дочерних ионов пенициллина G, условные единицы площади (у.е.)									
114,0	702	1568	3900	9458	19858	32102	40820	<b>43572</b>	39675	33074
160,0	72186	<b>100144</b>	91319	79597	62431	41066	22715	10921	4541	1790
176,1	40029	80735	<b>88326</b>	76845	60270	40121	22532	10767	4366	1650

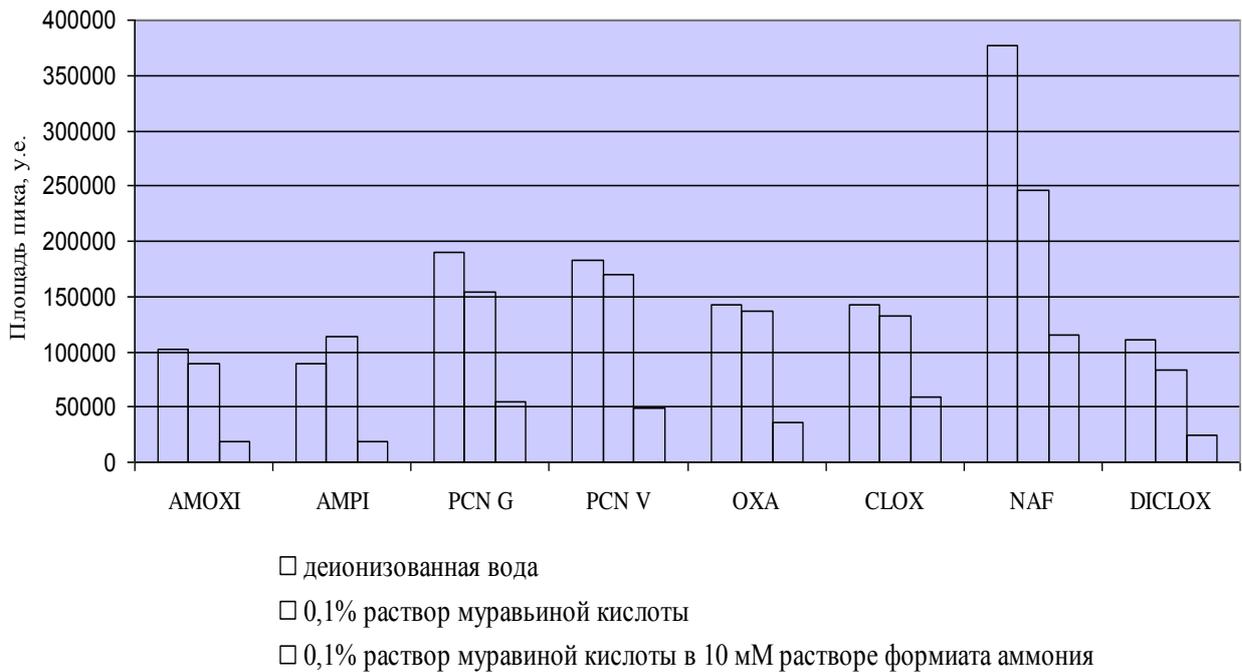
Установленные родительские и дочерние ионы, соответствующие значения напряжения на фрагменторе и энергии соударения для всех определяемых соединений представлены в таблице 1.

**Подбор условий хроматографического разделения.** Первоначально были подобраны условия хроматографического разделения 8 пенициллинов на обращеннофазной колонке Zorbax SB C<sub>8</sub> с использованием в качестве подвижной фазы 0,1% раствора муравьиной кислоты (элюент А) и ацетонитрила (элюент В):

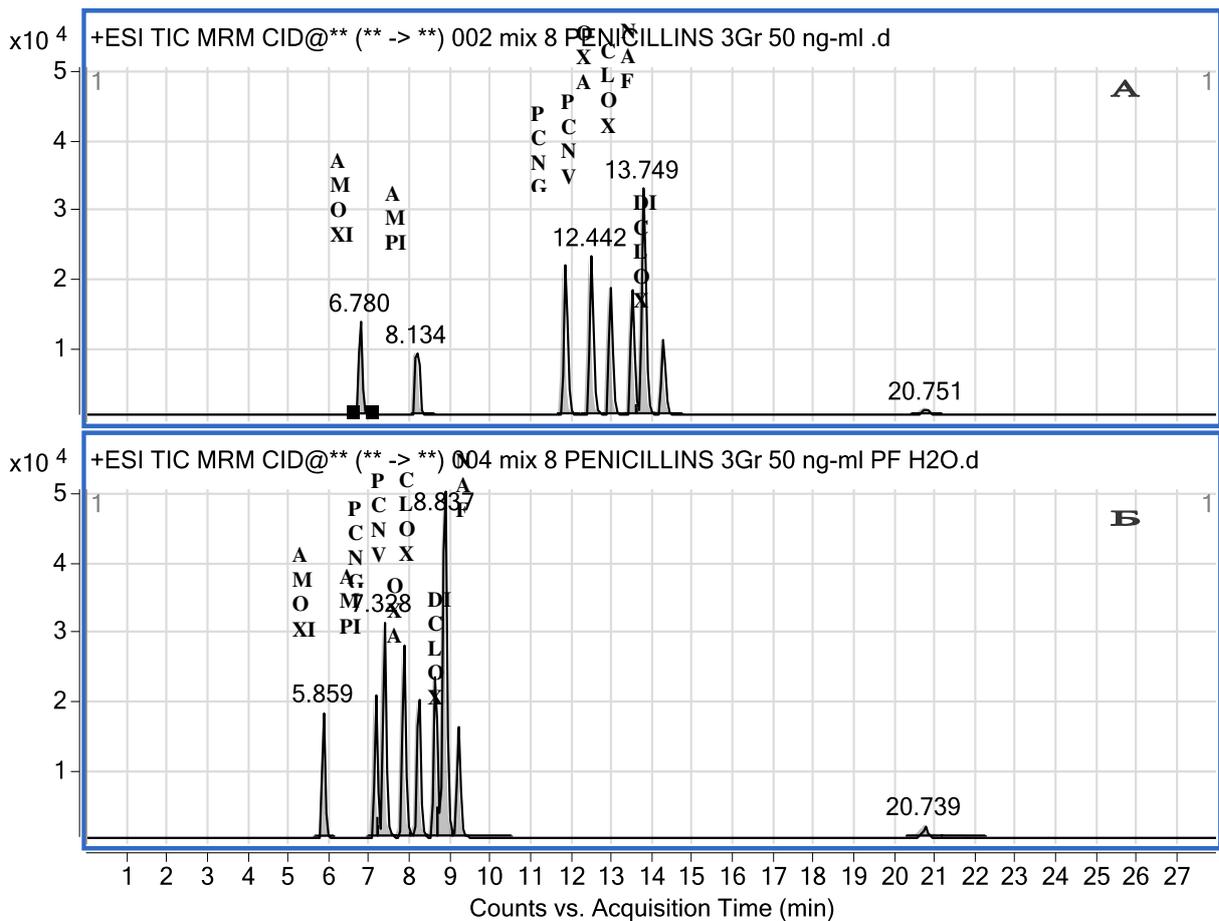
- температура термостата колонки 40°C;
- скорость потока подвижной фазы 0,3 см<sup>3</sup>/мин;
- градиентное элюирование (в процентном содержании подвижной фазы В): 0 – 11 мин, от 0% до 60%; 11 – 16 мин, 60%; 16 – 17 мин, от 60% до 100%; 17 – 19 мин, 100%; 19 – 20 мин, от 100% до 0%; 20 – 28 мин, 0%;
- объем вводимой пробы 20 мкл.

Далее, поскольку в литературе для анализа пенициллинов описано использование водной фазы с различными модификаторами, было изучено влияние состава элюента А на величину отклика аналитов. Для этого работали в ранее установленных условиях хроматографирования, в качестве элюента А использовали: деионизованную воду, 0,1% раствор муравьиной кислоты и 0,1% раствор муравьиной кислоты в 10 мМ растворе формиата аммония. Результаты исследований представлены на рисунке 4.

Установлено, что использование деионизованной воды приводит к увеличению интенсивности откликов большинства пенициллинов по сравнению с 0,1% раствором муравьиной кислоты, однако при этом ухудшается разрешение пиков. Удерживание определяемых соединений на хроматографической колонке снижается, причем времена удерживания пенициллина G, пенициллина V, оксациллина, клоксациллина, нафциллина и диклоксациллина уменьшаются в значительной степени (рис. 5). Это обусловлено тем, что в воде указанные пенициллины находятся в депротонированном состоянии, а в 0,1% растворе муравьиной кислоты (рН около 2,8) преобладают их молекулярные формы.



**Рис. 4.** Зависимость площади пика водного раствора смеси пенициллинов с концентрацией  $50 \text{ нг/см}^3$  от состава элюента А.



**Рис. 5.** Хроматограммы, полученные для раствора смеси пенициллинов с концентрацией  $50 \text{ нг/см}^3$ , полученные при использовании в качестве элюента А 0,1% раствора муравьиной кислоты (А) и деионизованной воды (Б).

При использовании в качестве элюента 0,1% раствора муравьиной кислоты, содержащей 10 мМ раствор формиата аммония, время удерживания определяемых соединений практически не меняется, однако интенсивность откликов существенно снижается. Очевидно, природа катионов и анионов, присутствующих в подвижной фазе А, влияет на ионизацию аналитов и приводит к образованию аддуктов с соотношением массы к заряду, отличным от регистрируемых масс-спектрометром. Поэтому в качестве элюента А предпочтительнее использовать 0,1% раствор муравьиной кислоты.

Изучили удерживание аналитов на различных обращеннофазных хроматографических колонках: Zorbax SB C<sub>18</sub> (2,1 x 150 мм, зернение 3,5 мкм), Zorbax SB C<sub>8</sub> (2,1 x 150 мм, зернение 3,5 мкм), Zorbax Eclips Plus C<sub>18</sub> (3,0 x 100, зернение 1,8 мкм), Zorbax Eclips Plus C<sub>8</sub> (3,0 x 100, зернение 1,8 мкм). Результаты исследований представлены в таблице 3.

Разделение компонентов на указанных колонках осуществляется за счет взаимодействия гидрофобных участков молекулы аналита с неполярной алкильной фазой колонок. Показано, что длина углеводородного радикала не оказывает значительного влияния на время удерживания пенициллинов. Установлено, что в заданном режиме элюирования использование всех изученных колонок приводит к удовлетворительному и сопоставимому удерживанию пенициллинов.

**Таблица 3.** Удерживание пенициллинов на различных хроматографических колонках

Хроматографическая колонка	Время удерживания пенициллинов, мин	Описание
Zorbax SB C <sub>18</sub> (2,1 x 150 мм, 3,5 мкм)	6,5 – 14,0	пики всех пенициллинов четкие, хорошо отделены друг от друга
Zorbax SB C <sub>8</sub> (2,1 x 150 мм, 3,5 мкм)	6,8 – 14,0	пики всех пенициллинов четкие, хорошо отделены друг от друга
Zorbax Eclips Plus C <sub>18</sub> (3,0 x 100, 1,8 мкм)	7,0 – 14,7	пики всех пенициллинов четкие, хорошо отделены друг от друга
Zorbax Eclips Plus C <sub>8</sub> (3,0 x 100, 1,8 мкм)	7,0 – 14,7	пики всех пенициллинов четкие, хорошо отделены друг от друга

Несмотря на различие длин и диаметров колонок, было отмечено лучшее удерживание аналитов на неподвижной фазе колонок Zorbax Eclips Plus с зернением 1,8 мкм относительно фазы колонок Zorbax SB с зернением 3,5 мкм. Это, должно быть, в первую очередь обусловлено меньшим диаметром частиц сорбента колонок Zorbax Eclips Plus, что дает большую площадь поверхности сорбента и улучшает удерживание и разделение компонентов. Однако меньший размер частиц колонок типа Zorbax Eclips Plus соответствует большей плотности упаковки сорбента, что привело к росту давления в системе при заданных условиях и в перспективе сократит срок эксплуатации колонки. Оптимального давления в системе можно достичь лишь уменьшением скорости подачи элюента, при этом увеличиваются времена удерживания пенициллинов

и ширина оснований пиков, уменьшается высота пиков и, соответственно, уменьшается чувствительность метода. Длительность анализа возрастает.

Таким образом, для рутинного определения содержания остаточных количеств пенициллинов в сырье животного происхождения и пищевых продуктах предпочтение было отдано колонке Zorbax SB C<sub>8</sub> (2,1 x 150 мм, зернение 3,5 мкм), которая является универсальной, устойчивой в рабочем диапазоне рН и пригодной для проведения серийных анализов.

**Очистка от липидов.** Для выбора способа очистки экстрактов от липидов изучили распределение аналитов в системе водный раствор смеси пенициллинов : гексан и в системе ацетонитрильный раствор пенициллинов : гексан при концентрации каждого пенициллина 50 нг/см<sup>3</sup>.

Для проведения экстракции в градуированные пробирки вместимостью 15,0 см<sup>3</sup> помещали по 5 см<sup>3</sup> водного раствора смеси пенициллинов и по 5 см<sup>3</sup> гексана. Содержимое пробирок интенсивно взбалтывали в течение 3 – 4 минут и оставляли в покое на 10 минут для разделения фаз. Верхний органический слой отбрасывали, нижнюю водную фракцию анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС. Сравнивали содержание пенициллинов в водном растворе после проведения экстракции гексаном и до ее проведения. Потери пенициллинов после проведения экстракции составили 3,8 – 11,2%, т.е. из водного раствора пенициллины практически не экстрагируются гексаном.

Далее изучили распределение пенициллинов в системе: ацетонитрильный раствор антибиотиков : гексан. Для проведения экстракции в градуированные пробирки вместимостью 15,0 см<sup>3</sup> помещали по 5 см<sup>3</sup> ацетонитрильного раствора смеси пенициллинов и по 5 см<sup>3</sup> гексана. Содержимое пробирок интенсивно взбалтывали в течение 3 – 4 минут и оставляли в покое на 10 минут для разделения фаз. После расслаивания системы верхний гексановый слой отбрасывали. Объем оставшейся ацетонитрильной фракции после проведения экстракции с гексаном составил 4 см<sup>3</sup> вследствие частичной взаимной растворимости фаз. Пробирки с нижним ацетонитрильным слоем помещали на нагревательный модуль и упаривали растворитель при температуре 40°C. Одновременно на нагревательный модуль помещали пробирки с 5 см<sup>3</sup> ацетонитрильного раствора смеси пенициллинов, не подвергшегося экстракции гексаном. Далее сухой остаток растворяли в 5 см<sup>3</sup> деионизованной воды и анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС. В результате сравнения полученных данных установили, что потери пенициллинов после проведения экстракции гексаном из ацетонитрила составляют 24,7 – 34,0%.

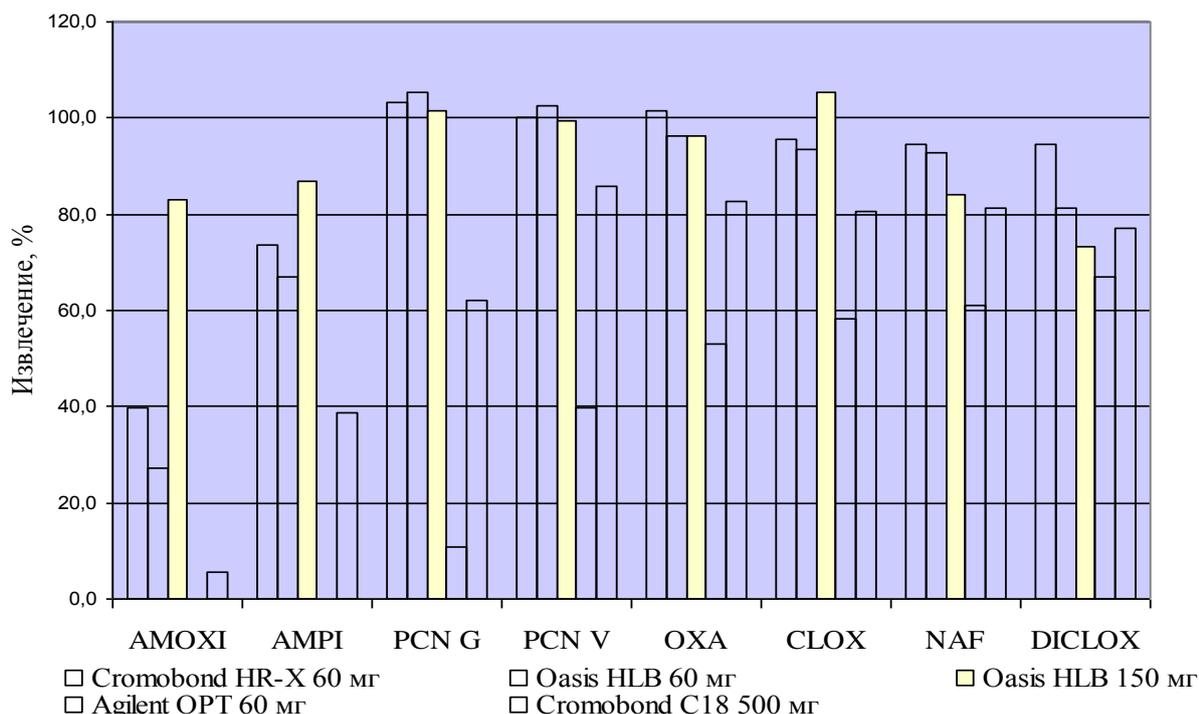
Таким образом, экстракцию липидов следует проводить гексаном из водного раствора пробы для уменьшения потерь определяемых соединений при пробоподготовке.

**Подбор условий очистки и концентрирования методом ТФЭ.** Поскольку в молекулах пенициллинов присутствуют как полярные, так и неполярные группы, в том числе бензольное кольцо, то удерживание определяемых пенициллинов изучали на картриджах с гидрофобно-гидрофильными полимерными сорбентами, также содержащими в своей структуре бензольное кольцо (Cromabond HR-X 60 мг, Oasis HLB 60 мг, Oasis

HLB 150 мг, Agilent OPT 60 мг). Также было изучено удерживание аналитов на октадецильных картриджах на основе силикагеля – Cromabond C<sub>18</sub> 500 мг.

Картриджи последовательно кондиционировали 6 см<sup>3</sup> метанола и 6 см<sup>3</sup> деионизованной воды. Затем через них пропускали 5 см<sup>3</sup> водного раствора смеси 8 пенициллинов с концентрацией 50 нг/см<sup>3</sup>, промывали 6 см<sup>3</sup> деионизованной воды и сушили под вакуумом в течение 10 минут. Затем пенициллины элюировали 6 см<sup>3</sup> ацетонитрила. Элюат упаривали на нагревательном модуле при 40°C в токе воздуха. Сухой остаток растворяли в 5 см<sup>3</sup> деионизованной воды и анализировали при помощи ВЭЖХ-МС/МС. Результаты исследований представлены на рисунке 6.

Установлено, что при заданных условиях на картриджах Agilent OPT не удерживаются наиболее полярные амоксициллин и ампициллин, крайне слабо удерживается пенициллин G (степень извлечения 11,0%). На картриджах с октадецильной фазой Cromabond C<sub>18</sub> также было показано недостаточное удерживание определяемых соединений: для амоксициллина выход составил лишь 5,7%, для ампициллина – 38,8%. Для картриджей Oasis HLB 60 мг были получены приемлемые результаты для всех аналитов, за исключением амоксициллина (выход 27,1%).



**Рис. 6.** Зависимость степени извлечения пенициллинов от используемого картриджа для твердофазной экстракции.

В целом наилучшие результаты были получены на картриджах Oasis HLB 150 мг (выход 73,2 – 105,5%) и Cromabond HR-X 60 мг (выход 39,6 – 103,3%). Для дальнейших исследований были выбраны картриджи Oasis HLB 150 мг.

Согласно данным литературы [6-14], для выделения пенициллинов из пищевых матриц и очистки экстрактов на картриджах для твердофазной экстракции в основном используются фосфатные буферные растворы с pH в

диапазоне 6,5 – 9,2. В связи с этим представляло интерес изучить влияние рН буферного раствора на удерживание данных антибиотиков на картриджах Oasis HLB 150 мг. Для этой цели были приготовлены фосфатные буферные растворы с рН 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0. Далее на основе указанных буферных растворов были приготовлены растворы смеси 8 пенициллинов с концентрацией 50 нг/см<sup>3</sup> каждого. Затем проводили экстракцию на картриджах Oasis HLB 150 мг вышеописанным способом.

Установлено, что лучшее извлечение ампициллина и амоксициллина после твердофазной экстракции достигается при использовании буферного раствора с рН 5,0 – 7,0. Видимо, это связано с амфотерностью данных антибиотиков: в кислой среде они существуют в виде катиона, в нейтральной среде в виде цвиттер-иона и в щелочной среде в виде аниона. В данном диапазоне рН указанные антибиотики находятся в форме цвиттер-ионов, которые являются нейтрально заряженными, менее полярными по сравнению с катионной и анионной формой, и поэтому лучше удерживаются на картриджах Oasis HLB.

Для остальных пенициллинов в исследуемом диапазоне рН не наблюдалось значительных различий в степени извлечения, поскольку они относятся к соединениям кислотного типа, при рН 5 и выше находятся в диссоциированном состоянии. В дальнейшем было решено для очистки методом ТФЭ использовать фосфатный буферный раствор с рН 6,5, так как при рН 6,5 была отмечена относительно более высокая степень извлечения (на 2% – 10%) всех изучаемых антибиотиков за исключением ампициллина.

**Количественное определение.** Количественное определение содержания пенициллинов проводили по откликам наиболее интенсивных дочерних ионов методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный пенициллин G-d7.

Градуировочные растворы получали путем внесения аликвот рабочих стандартных растворов смеси пенициллинов в навески «чистых» образцов соответствующих пищевых матриц с последующим проведением через все стадии пробоподготовки и хроматографированием в ранее указанных условиях. Для молока и молочных продуктов готовили серию градуировочных растворов с концентрациями каждого пенициллина 2,0; 4,0; 10,0; 20,0; 80,0 и 100,0 нг/см<sup>3</sup> и строили две калибровочные кривые в диапазонах (2,0 – 20,0) мкг/кг и (10,0 – 100,0) мкг/кг каждого аналита. Для мяса и мясных продуктов готовили серию градуировочных растворов с концентрациями каждого пенициллина 10,0; 20,0; 80,0; 100,0; 400,0; и 800,0 нг/см<sup>3</sup> и строили две калибровочные кривые в диапазонах (10,0 – 100,0) мкг/кг и (80,0 – 800,0) мкг/кг каждого аналита.

Калибровочные графики зависимости относительной площади пика (площадь пика анализируемого вещества, деленная на площадь пика внутреннего стандарта) от относительной концентрации (концентрация анализируемого вещества, деленная на концентрацию внутреннего стандарта) строили при помощи программного обеспечения Agilent MassHunter. Все построенные калибровочные графики носили линейный характер. В таблице 4

приведены полученные уравнения калибровочных кривых и коэффициенты корреляции  $R^2$  для сыра плавленого и свинины.

**Валидация.** Для валидации разработанной методики использовали различные пищевые продукты (молоко сырое, детскую адаптированную молочную смесь, сыр плавленый, мясо (свинину), печень говяжью) с внесенным содержанием пенициллинов в широком диапазоне концентраций (от 3,0 до 600 мкг/кг каждого антибиотика). Для каждого продукта были установлены значения относительных стандартного отклонения повторяемости ( $s_r$ ), стандартного отклонения промежуточной прецизионности ( $s_{I(TO)}$ ), расширенной неопределенности ( $U$ ) и других метрологических характеристик по наибольшим рассчитанным значениям (уровень доверительной вероятности  $P = 0,95$ ). Основные результаты расчета метрологических характеристик для сыра плавленого и свинины приведены в таблице 4. Значения относительной расширенной неопределенности для всех определяемых соединений в различных матрицах находятся в диапазоне от 22,4% до 37,8%.

**Таблица 4.** Уравнения калибровочных кривых и установленные значения относительных стандартного отклонения повторяемости, стандартного отклонения промежуточной прецизионности и расширенной неопределенности для сыра и мяса

Сыр плавленый					
Наименование антибиотика	Диапазон концентраций		$s_r, \%$	$s_{I(TO)}, \%$	$U, \%$
	2 – 20 мкг/кг	10 – 100 мкг/кг			
Амоксициллин	$y = 0,2609x + 0,0106$ ( $R^2 = 0,9978$ )	$y = 0,3843x - 0,0276$ ( $R^2 = 0,9985$ )	8,9	9,0	37,8
Ампициллин	$y = 0,4527x + 0,0218$ ( $R^2 = 0,9983$ )	$y = 0,7126x - 0,0542$ ( $R^2 = 0,9987$ )	6,0	6,9	31,2
Пенициллин G	$y = 0,5962x + 0,0257$ ( $R^2 = 0,9981$ )	$y = 0,708x - 0,0101$ ( $R^2 = 0,9994$ )	6,5	7,0	32,4
Пенициллин V	$y = 1,4831x + 0,0145$ ( $R^2 = 0,9981$ )	$y = 1,7115x - 0,0592$ ( $R^2 = 0,9993$ )	6,6	8,7	32,6
Оксациллин	$y = 1,2417x + 0,0024$ ( $R^2 = 0,9977$ )	$y = 1,7115x - 0,0592$ ( $R^2 = 0,9992$ )	5,1	7,2	29,6
Клоксациллин	$y = 0,9582x + 0,0491$ ( $R^2 = 0,9989$ )	$y = 1,2821x - 0,0497$ ( $R^2 = 0,9991$ )	7,7	9,8	31,8
Нафциллин	$y = 5,235x + 0,1541$ ( $R^2 = 0,9985$ )	$y = 7,0943x - 0,4232$ ( $R^2 = 0,9990$ )	7,1	9,0	31,6
Диклоксациллин	$y = 1,0976x - 0,0005$ ( $R^2 = 0,9971$ )	$y = 1,3359x - 0,0833$ ( $R^2 = 0,9988$ )	5,5	9,6	32,6
Мясо (свинина)					
Наименование антибиотика	Диапазон концентраций		$s_r, \%$	$s_{I(TO)}, \%$	$U, \%$
	10 – 100 мкг/кг	80 – 800 мкг/кг			
Амоксициллин	$y = 0,4651x + 0,0068$ ( $R^2 = 0,9740$ )	$y = 0,5813x - 0,1441$ ( $R^2 = 0,9979$ )	5,2	6,8	33,4
Ампициллин	$y = 0,7725x - 0,0169$ ( $R^2 = 0,9986$ )	$y = 0,8538x - 0,1005$ ( $R^2 = 0,9983$ )	5,3	7	30,4
Пенициллин G	$y = 0,8016x - 0,0086$ ( $R^2 = 0,9989$ )	$y = 0,9473x - 0,1561$ ( $R^2 = 0,9995$ )	4,2	4,9	26,0

Пенициллин V	$y = 1,4852x - 0,00243$ ( $R^2 = 0,9993$ )	$y = 1,715x - 0,2883$ ( $R^2 = 0,9995$ )	4,3	4,4	25,8
Оксациллин	$y = 1,4958x - 0,026$ ( $R^2 = 0,9987$ )	$y = 1,7098x - 0,2396$ ( $R^2 = 0,9990$ )	4,7	6,8	29,4
Клоксациллин	$y = 0,5096x - 0,0059$ ( $R^2 = 0,9986$ )	$y = 0,6255x - 0,135$ ( $R^2 = 0,9989$ )	4,6	6,8	28,2
Нафциллин	$y = 4,2948x - 0,0375$ ( $R^2 = 0,9987$ )	$y = 4,8754x - 0,4707$ ( $R^2 = 0,9991$ )	5,3	7,6	27,0
Диклоксациллин	$y = 0,5435x - 0,0019$ ( $R^2 = 0,9988$ )	$y = 0,7179x - 0,1522$ ( $R^2 = 0,9994$ )	3,2	6,4	25,0

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработана и валидирована унифицированная методика одновременного определения восьми антибиотиков группы пенициллинов в различных пищевых матрицах. Показано, что экстракцию пенициллинов следует проводить ацетонитрильно-водной смесью (2 : 10), так как присутствие ацетонитрила в экстрагирующей смеси способствует осаждению молочных белков. Установлено, что очистку от липидов необходимо проводить гексаном из водного раствора с pH 6,5, получаемого перерастворением в фосфатном буфере упаренного водно-ацетонитрильного экстракта. Изучено удерживание пенициллинов на картриджах для твердофазной экстракции. Разработана процедура доочистки и концентрирования методом ТФЭ. Оптимизация параметров масс-спектрометрического детектирования и хроматографирования позволила добиться максимального отклика определяемых антибиотиков пенициллиновой группы.

Список литературы:

1. *Егоров Н.С.* Основы учения об антибиотиках. М.: Высш. школа, 1998.
2. *Сергеев Т.А.* // Врач и аптека XXI века. 2001. Вып. 9. С. 25.
3. СанПиН. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов: утв. Постановлением МЗ РБ № 52 от 21 июня 2013 г.
4. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности молока и молочной продукции» (ТР ТС 034/2013): принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 9 октября 2013 г. № 67.
5. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности мяса и мясной продукции» (ТР ТС 033/2013): принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 9 октября 2013 г. № 68.
6. *Becker M., Zittlau E., Petz M.* // Analytica Chimica Acta. 2004. V. 520. P. 19.
7. *Rediker S., Stadler R.H.* // Anal. Chem. 2001. V. 73. P. 1614.
8. <http://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-3364EN.pdf> (дата обращения 20.04.2017).
9. *Chico J., Rubies A., Centrich F., Companyo R., Prat M.D., Granados M.* // J. Chromatography A. 2008. V. 1213. P. 189.
10. *Riediker S., Diserens J.-M., Stadler R.H.* // J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. P. 4171.
11. *Huber U.* Analysis of antibacterial drugs by HPLC / U. Huber [Electronic resource]. Mode of access: [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem). No 5968 - 1078E (дата обращения 20.04.2017).
12. *Song J.Y., Hu S. J., Joo H., Hwang J. B., Kim M. O., Kang Sh. J., Cho D. H.* // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2011. V. 57. P. 809.

13. Ikaia Y., Okaa H., Matsumotoa H., Miyazakia Y., Takebab K., Nagasec H. // J. Chromatography A. 2001. V. 911. P. 217.
14. Wang J. // J. AOAC International. 2004. V. 87. P. 45.

---

## PROCEDURE FOR MONITORING RESIDUAL CONTENT OF PENICILLIN GROUP ANTIBIOTICS IN FOODSTUFFS OF ANIMAL ORIGIN

*E. I. Polianskikh, A. G. Polonevich\*, and L. L. Belysheva*

Republican Unitary Enterprise “Scientific and Practical Centre of Hygiene”, Minsk, Republic of Belarus, \*e-mail: gannapalanevich@gmail.com

Received April 20, 2017

**Abstract** – A procedure for simultaneous determination of residual content of eight penicillin group antibiotics in foodstuffs of animal origin using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry method was developed. The procedure involves liquid solvent extraction of target analytes from food matrix with the use of water-acetonitrile mixture, purification from lipids with hexane followed by solid phase extraction. The analytes were separated on reversed-phase column using gradient elution mode. Quantification of analytes was performed by the internal standard method with matrix-matched curves. The range of determined concentrations for each penicillin type varied from 2 to 100 mkg/kg for milk and dairy products, and from 10 to 800 mkg/kg for meat and meat products.

**Keywords:** penicillins, high-performance liquid chromatography, mass spectrometry, extraction, solid phase extraction, foodstuffs of animal origin.

## ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ЛИГНИНА ГИДРОЛИЗНОГО ДЛЯ БИООБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

*О. А. Борис\**, *С. Ю. Петрова*, *Т. Н. Гомолко*, *М. В. Анисович*

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
г. Минск, Республика Беларусь, \*e-mail: [olgaboris88@gmail.com](mailto:olgaboris88@gmail.com)

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

В статье представлены результаты изучения в лабораторных тест-моделях токсических эффектов воздействия лигнина гидролизного на кладки прудовика большого *Lymnaea stagnalis L.*, компостного червя *Eisenia foetida*, популяцию одноклеточных организмов *Tetrahymena pyriformis W.*, семена огурцов, редиса, овса. Полученные результаты в целом свидетельствуют о том, что исследованные отходы лигнина не оказывают существенного неблагоприятного воздействия на биотические элементы окружающей среды.

*Ключевые слова:* лигнин гидролизный, угнетение выклева, биотестирование, фитотоксичность, экотоксичность.

### ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире образуется около 70 млн. тонн технических лигнинов, являющихся отходами биохимического производства и, в тоже время, ценным источником химического сырья. Лигнин гидролизный, образованный в результате работы РУП «Речицкий опытно-промышленный гидролизный завод» (Республика Беларусь), применяется для производства широкого спектра химической продукции - эмульгаторов и реагентов для буровых глинистых растворов, суперпластификаторов для бетона, сорбентов разлитых нефтепродуктов и т.д.

Лигнин гидролизный представляет собой биополимер, образующийся в процессе гидролиза древесины или другого растительного сырья, в результате обработки исходного сырья концентрированной соляной или серной кислотой при температуре 180-185°C и давлении 1216-1418 кПа. При этом происходит деструкция природного лигнина, сопровождающаяся изменением химического состава, дисперсности, влажности и других характеристик исходного материала и образованием устойчивого конечного продукта – гидролизного лигнина. Его выход при гидролизе составляет около 30% от массы древесины. Это сложный, нерегулярно построенный, стойкий к разложению высокомолекулярный полимер, с разветвленными макромолекулами, растворимый в воде и органических растворителях, конгломерат различных химических веществ –

природного лигнина, полисахаридов, смол, жиров, восков, минеральных и органических добавок.

Получаемый на заводах технический гидролизный лигнин обычно сильно загрязнен различными примесями и не идентичен по своему химическому строению. В природных водах лигнин разрушается примерно через 200 суток. При разложении лигнина появляются токсичные низкомолекулярные продукты распада (фенолы, метанол, карбоновые кислоты). Растворимые в воде лигнины – лигнинные вещества. Токсическое действие лигнинных веществ установлено на ряде таких тест-объектов, как дафнии, рыбы, водные растения. Цитогенетическая активность различных лигнинных веществ выявлена в экспериментах на белых крысах, байкальских эндемичных моллюсках и растениях [1].

В литературе [2] приводятся данные о снижении токсичности гидролизного лигнина при уменьшении его молекулярной массы и увеличении суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп.

Присутствие примесей солей тяжелых металлов может иметь определяющее значение в формировании токсичности лигнина. Для гидробионтов и семян высших растений биодоступными являются формы соединений тяжелых металлов, способные мигрировать в водную среду – их содержание в вытяжке и определяет потенциальную токсичность образца. Почвенные олигохеты *Eisenia foetida* поглощают тяжелые металлы в подвижной и неподвижной формах, их токсичность зависит от концентрации, а также рН и ионной силы почвенного раствора [3].

В республиканском унитарном предприятии «Научно-практический центр гигиены» накоплен определенный опыт исследований по определению токсичности отходов лигнина действующих производств на гидробионтах и семенах растений. В результате этих исследований выявлено, что степень токсичности варьирует в зависимости от химического состава и свежести лигнина. Например, проба свежего лигнина, отобранного на Бобруйском гидролизном заводе, в исследованиях на *Tetrahymena pyriformis* W. проявляет высокий уровень токсичности (2 класс опасности), в то время как пробы складированного лигнина, отобранные с горизонтальных уровней разной глубины характеризуются как умеренно токсичные (3 класс опасности) и малотоксичные (4 класс опасности) [4].

Целью настоящей работы является определение степени токсичности гидролизного лигнина для биообъектов окружающей среды после его длительного хранения на открытом полигоне, а также сравнительный анализ чувствительности используемых тест-систем. В результате многолетнего хранения неизбежна деструкция полимерных молекул лигнина, что может отразиться на его токсических свойствах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая то, что лигнин гидролизный является отходом производства, в работе проводилось его изучение и оценка по системе оценки экотоксичности

отходов, с использованием утвержденных методов и критериев отнесения к классам опасности отходов [5].

В работе исследовали три образца отходов лигнина гидролизного речичского, отобранных из верхнего 0-5 м, среднего 5-10 м и нижнего 10-15 м горизонтов отвалов. Отходы лигнина образовались в процессе гидролиза древесины и другого растительного сырья в результате функционирования РУП «Речицкий опытно-промышленный гидролизный завод» и последующего хранения на протяжении более 6 лет после ликвидации предприятия.

Исследование экотоксичности лигнина проводили в лабораторных условиях в экспериментах с использованием тест-объектов различных таксономических групп. Биотестированию подвергали образцы лигнина в нативном виде. В качестве тест-объектов использовали: семена огурцов сорта «Славянский», семена редиса сорта «Тарэра F<sub>1</sub>», семена овса, почвенные олигохеты *Eisenia foetida*, популяцию инфузорий *Tetrahymena pyriformis* W., кладки моллюсков – прудовика большого *Lymnaea stagnalis* L. [5]. Статистическую обработку данных проводили с помощью традиционных методов сравнительного анализа, линейной регрессионной модели и пробит-анализа. Измерение концентраций тяжелых металлов в водных вытяжках образцов лигнина, биохимического потребления кислорода (БПК<sub>5</sub>), химического потребления кислорода (ХПК) образцов лигнина проводили в соответствии с методом [5].

Исследования на *Tetrahymena pyriformis* W. проводили в остром, подостром и хроническом экспериментах. В остром и подостром экспериментах лигнин изучали на популяции в стационарной фазе роста в диапазоне концентраций 10 – 500 мг/мл. Пробы инкубировали при 25°C в течение 3 часов (острый эксперимент), в течение 24 часов (подострый эксперимент). Токсичность оценивали по параметрам летальности. В хроническом эксперименте диапазон концентраций охватывал токсичные, пороговые и малые дозы: от 10<sup>-6</sup> мг/мл до 100 мг/мл. Пробы инкубировали при 25°C в течение 96 часов. По результатам хронического эксперимента, кроме показателей летальности, определяли показатели, характеризующие закономерности роста популяций (скорость роста, время генерации, число поколений, численность популяции), а также коэффициент адаптогенности по численности популяции, кислотную резистентность, позволяющую судить о мембранотоксическом действии образцов, мутагенную активность образцов.

Коэффициент адаптогенности отражает адаптационные изменения в организме и определяется количественной оценкой колебаний численности популяции на протяжении первого (24-96 часов), седьмого (312-384 часов) жизненных циклов и в логарифмической фазе роста (48-336 часов). Коэффициент адаптогенности рассчитывали как отношение численности организмов в опыте к численности организмов в контроле. Кислотную резистентность определяли как количество 0,02 N раствора серной кислоты, которое необходимо для обездвиживания 1 мл взвеси инфузорий, и выражали в процентах относительно контроля. Реакцию на мутагенность определяли по наличию выживших организмов после инкубации в аллиловом спирте, при

добавлении которого исходный штамм *Tetrahymena pyriformis* W. погибает за 12 часов.

При изучении фитотоксичности из лигнина получали нативный экстракт при соотношении массы образца и объема дистиллированной воды 1 г : 10 мл, экспозиции в течение 3 суток при комнатной температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Семена высевали по 25 штук в чашки Петри, добавляя нативный экстракт из исследуемых образцов в объеме 15 мл. Чашки инкубировали в течение 7 суток при температуре  $+24^\circ\text{C}$ , относительной влажности воздуха 50-70%, в отсутствии света. Измеряли длину корешков проростков по корню максимальной длины. Определяли среднее значение длины корней ( $L$ ) из трех повторностей на каждой культуре семян в опыте и контроле. Сравнивали  $L_{OP}$  и  $L_K$  между собой и определяли эффект торможения ( $E_T$ ) по формуле:

$$E_T = (L_K - L_{OP}) / L_K \times 100\%.$$

При оценке считается, что отходы оказывают фитотоксическое действие при  $E_T \geq 20\%$  хотя бы в одной из культур семян.

Изучение токсичности лигнина в тест-модели *Eisenia foetida* проводили в ходе острого эксперимента. Тест-объект – генетически однородная лабораторная популяция дождевого червя вида *Eisenia foetida*. В эксперименте использовали 7 особей массой 200-400 мг на 600 г модельной среды, содержащей образцы лигнина в концентрациях: 100,0 г/кг, 500,0 г/кг, 1000,0 г/кг. Экспериментальные контейнеры инкубировали при комнатной температуре на протяжении 14 суток. Критериями токсичности лигнина служили: гибель животных, оцениваемая по значению средней летальной концентрации, а также статистически достоверное снижение прироста коллумелярного веса (мг/особь) в опытной группе по сравнению с контролем. Также учитывали изменения поведенческих реакций животных по сравнению с контрольной группой и видимые морфологические изменения тела.

При изучении эмбриотоксичности лигнина использовали синхронизированные кладки *Lymnaea stagnalis* L. в стадии гаструлы. Тестировали следующие концентрации образцов лигнина: 500,0 мг/мл, 300,0 мг/мл, 100,0 мг/мл, 50,0 мг/мл. Использовали отрицательный контроль с отстоянной водопроводной водой. Каждую кладку делили на пять приблизительно равных частей, которые случайным образом расформировывали на одну контрольную и четыре опытных группы, и помещали в экспериментальную посуду. Подсчитывали изначальное количество зародышевых капсул в каждой чашке и заливали исследуемыми растворами по 10 мл. Проводили 17-ти суточную инкубацию чашек при комнатной температуре, естественном фотопериоде, до полного выклева. По окончании эксперимента подсчитывали количество погибших эмбрионов и выклюнувшейся молодежи. Рассчитывали показатель успешного выклева, выраженный как отношение количества выклюнувшихся особей к исходному количеству зародышевых капсул. В результате эксперимента в тест-модели *Lymnaea stagnalis* L. оценивали эффект угнетения выклева, который рассчитывали на основании усредненного из трех повторностей показателя

успешного выклева для каждой концентрации относительно контроля по формуле:

$$\text{Угнетение выклева} = (K - O) / K \times 100\%,$$

где  $K$  – % успешного выклева в контроле,  $O$  – % успешного выклева в опыте.

При расчете усредненного показателя успешного выклева из трех повторностей учитывали значение коэффициента вариации – процент стандартного отклонения от среднего арифметического – которое не должно превышать 30.

Угнетение выклева – это эмбриотоксический эффект, характеризующий степень снижения выклева молоди в опыте относительно контроля. Опасность отходов лигнина в отношении эмбриотоксичности на кладках *Lymnaea stagnalis* L. оценивали по показателям: средне-эффективная концентрация ( $EC_{50}$ ); пороговая концентрация ( $EC_{15}$ );  $EC_{50}/EC_{15}$  – показатель, характеризующий зону острого действия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из таблицы 1, в водную среду из проб лигнина мигрирует небольшое количество цинка, хрома и меди, не превышающее или незначительно превышающее предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (далее ПДКв).

**Таблица 1.** Миграция тяжелых металлов из образцов лигнина гидролизного разных уровней залегания

Химический элемент	Величина ПДКв, мг/л	Концентрация в водной вытяжке, мг/л		
		лигнин с глубины 0-5 м	лигнин с глубины 5-10 м	лигнин с глубины 10-15 м
никель	0,1	н.о.	н.о.	н.о.
кадмий	0,001	н.о.	н.о.	н.о.
свинец	0,03	н.о.	н.о.	н.о.
медь	1,0	0,006	н.о.	н.о.
цинк	1,0	1,830	0,869	0,112
хром общий	0,5 хром <sup>3+</sup> 0,05 хром <sup>6+</sup>	0,031	0,033	0,029

*Примечание:* н.о. – элемент не обнаружен в пределах чувствительности данного метода

Установлены невысокие значения показателя ХПК в образцах лигнина (табл. 2), что свидетельствует о незначительном уровне содержания окисляющихся веществ в образцах. Нужно отметить также, что исследованный нами лигнин содержит мало органических соединений, способных окисляться, о чем свидетельствуют значения показателя БПК<sub>5</sub>.

**Таблица 2.** Показатели ХПК и БПК<sub>5</sub> образцов лигнина гидролизного разных уровней залегания

Определяемый показатель	Результаты исследований, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>		
	лигнин с глубины 0-5 м	лигнин с глубины 5-10 м	лигнин с глубины 10-15 м
ХПК	170,0	220,2	150,5
БПК <sub>5</sub>	5,12	3,90	2,12

Результаты химического анализа лигнина не выявили предпосылок для проявления высокой степени токсичности в биотестах. Об этом свидетельствует невысокое содержание подвижных форм тяжелых металлов и низкие значения ХПК и БПК<sub>5</sub>.

В остром и подостром экспериментах на *Tetrahymena pyriformis* W. при концентрациях образцов лигнина 50-500 мг/мл наблюдались изменения формы тела и характера движения инфузорий, появились мертвые особи. Значения ЛД<sub>50</sub> образцов лигнина из верхнего и среднего горизонтов составили  $533,3 \pm 0,39$  мг/мл и  $469,9 \pm 0,36$  мг/мл, соответственно, что характеризует их невысокий уровень токсичности – 4 класс опасности отходов (малоопасные). Образец лигнина из нижнего горизонта обладает еще менее выраженной токсичностью – значение ЛД<sub>50</sub> составляет  $1294,2 \pm 6,30$  мг/мл, что также относит его к 4 классу опасности отходов (малоопасные).

В хроническом эксперименте на *Tetrahymena pyriformis* W. лигнин всех слоев, начиная с концентраций  $10^{-3}$  мг/мл –  $10^{-4}$  мг/мл, оказывал угнетающее действие на рост и жизненные функции популяции на протяжении всего жизненного цикла, что привело к снижению численности популяции по отношению к контролю. По результатам хронического эксперимента на инфузориях, максимальная недеятельная доза образцов лигнина из верхнего и среднего горизонтов составила  $10^{-1}$  мг/мл, из нижнего горизонта –  $10^0$  мг/мл. Данные свидетельствуют о том, что все три образца лигнина малотоксичны для инфузорий.

Биологическое действие образцов лигнина на популяцию тест-объекта выражалось в незначительном повышении адаптационных возможностей популяции по сравнению с контролем в пробах, содержащих образцы лигнина в концентрациях  $10^{-5}$  мг/мл –  $10^{-1}$  мг/мл. В пробах, содержащих образцы лигнина в концентрациях 1 – 100 мг/мл, было отмечено снижение адаптационных возможностей популяции.

Образцы лигнина, присутствующие в среде культивирования *Tetrahymena pyriformis* W. не проявили мутагенной активности, при этом снизили устойчивость клеточных мембран инфузорий к неблагоприятным воздействиям внешней среды по сравнению с контролем на 20-30%, начиная с концентрации  $10^0$  мг/мл (табл. 3).

**Таблица 3.** Биологическое действие образцов лигнина гидролизного на популяцию *Tetrahymena pyriformis* W.

Концентрация, мг/мл	Коэффициент адаптогенности, $M \pm m$	Кислотная резистентность, %	Реакция на мутагенность
лигнин с глубины 0-5 м			
Контроль	1,00 ± 0,04	100	Отрицательная
10 <sup>-5</sup>	1,25 ± 0,01*	90	Отрицательная
10 <sup>-4</sup>	1,16 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>-3</sup>	1,08 ± 0,01	90	Отрицательная
10 <sup>-2</sup>	1,15 ± 0,00	80	Отрицательная
10 <sup>-1</sup>	1,18 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>0</sup>	0,95 ± 0,01*	80	Отрицательная
10	0,89 ± 0,00*	80	Отрицательная
100	0,88 ± 0,02*	80	Отрицательная
лигнин с глубины 5-10 м			
Контроль	1,00 ± 0,04	100	Отрицательная
10 <sup>-5</sup>	1,31 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>-4</sup>	1,21 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>-3</sup>	1,25 ± 0,01	90	Отрицательная
10 <sup>-2</sup>	1,06 ± 0,02	90	Отрицательная
10 <sup>-1</sup>	1,01 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>0</sup>	0,96 ± 0,01	80	Отрицательная
10	0,73 ± 0,00	70	Отрицательная
100	0,71 ± 0,00*	70	Отрицательная
лигнин с глубины 10-15 м			
Контроль	1,00 ± 0,04	100	Отрицательная
10 <sup>-5</sup>	1,10 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>-4</sup>	1,08 ± 0,02*	90	Отрицательная
10 <sup>-3</sup>	1,05 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>-2</sup>	1,01 ± 0,00*	90	Отрицательная
10 <sup>-1</sup>	1,03 ± 0,01*	90	Отрицательная
10 <sup>0</sup>	1,02 ± 0,00	90	Отрицательная
10	0,91 ± 0,00	70	Отрицательная
100	0,89 ± 0,00*	80	Отрицательная

Примечание: \* – достоверность различий с контролем при  $p \leq 0,05$

Результаты исследований лигнина гидролизного на фитотоксичность представлены в таблице 4.

Оценка влияния образцов гидролизного лигнина на прорастание семян показала отсутствие токсичности всех исследованных образцов. При действии нативных экстрактов образцов лигнина на семена, отмечены эффекты торможения развития корешков проростков редиса, огурцов и овса, которые не достигают порога фитотоксичности, равного 20%. При этом наибольшую чувствительность проявляли семена огурцов и овса. Таким образом, оценивая фитотоксичность отходов лигнина гидролизного, все три образца можно отнести к неопасным по степени опасности отходов для окружающей природной среды.

**Таблица 4.** Результаты изучения фитотоксичности лигнина

Проба	Тест-культура (семена)	Средняя длина корней проростков, $L_{cp}$ . (мм)	Тест-реакция	Эффект торможения, $E_T$ (%)
контроль	Редис	5,19	норма	-
	Огурцы	7,87	норма	-
	Овес	7,56	норма	-
лигнин с глубины 0-5 м	Редис	4,89	норма	5,78 %
	Огурцы	6,79	норма	13,72 %
	Овес	6,92	норма	8,46 %
лигнин с глубины 5-10 м	Редис	4,92	норма	5,20 %
	Огурцы	6,98	норма	11,31 %
	Овес	6,22	норма	17,72 %
лигнин с глубины 10-15 м	Редис	4,98	норма	4,05 %
	Огурцы	6,67	норма	15,25 %
	Овес	6,16	норма	18,52 %

Результаты исследований токсичности лигнина на *Eisenia foetida* показали отсутствие гибели животных на протяжении 14 суток при действии всех изученных концентраций образцов лигнина: 100,0 г/кг, 500,0 г/кг, 1000,0 г/кг. Выживаемость в контроле также составила 100%. На протяжении всего эксперимента при действии максимально насыщенной концентрации образцов лигнина (1000,0 г/кг) отсутствовали проявления токсических эффектов в виде достоверного снижения прироста коллумелярного веса при  $p < 0,05$  (табл. 5), проявления патологических поведенческих реакций и видимых морфологических изменений организмов животных.

**Таблица 5.** Влияние образцов лигнина на динамику коллумелярного веса *Eisenia foetida* при экспозиции 14 суток

№ повторности	Прирост коллумелярного веса			
	контроль	лигнин с глубины 0-5 м	лигнин с глубины 5-10 м	лигнин с глубины 10-15 м
1	14	21	20	12
2	19	15	15	17
3	14	16	15	19
4	20	17	12	16
Me* (25%;75% квантили)	16,5 (14,0; 19,5)	16,5 (15,5; 19,0) $p = 0,56$	15,0 (13,5; 17,5) $p = 0,88$	16,5 (14,0; 18,0) $p = 0,66$

Примечание: \* Me – медиана

По результатам оценки токсичности образцов лигнина на *Eisenia foetida*, их можно отнести к неопасным по степени опасности отходов для окружающей природной среды.

В результате исследований эмбриотоксичности на кладках *Lymnaea stagnalis* L. отмечено равнозначное влияние проб лигнина с разных горизонтов на угнетение выклева. Выявлен дозозависимый эффект угнетения выклева

моллюсков при действии растворов концентраций 500,0 мг/мл, 300,0 мг/мл, 100,0 мг/мл, 50,0 мг/мл (табл. 6).

**Таблица 6.** Результаты эмбриотоксического действия образцов лигнина на кладках *Lymnaea stagnalis* L. (анализ усредненных из трех повторностей данных)

Концентрация (мг/мл)	Успешный выклев, %	Коэффициент вариации	Угнетение выклева, %
Контроль	85,55	5,77	-
лигнин с глубины 0-5 м			
50,0 мг/мл	83,27	7,37	2,67
100,0 мг/мл	77,41	5,75	9,51
300,0 мг/мл	37,09	16,27	56,65
500,0 мг/мл	12,41	30,0	85,50
лигнин с глубины 5-10 м			
50,0 мг/мл	80,22	7,71	6,24
100,0 мг/мл	75,08	5,8	12,24
300,0 мг/мл	36,50	30,0	57,33
500,0 мг/мл	9,77	29,1	88,58
лигнин с глубины 10-15 м			
50,0 мг/мл	81,69	4,92	4,52
100,0 мг/мл	72,33	0,96	15,45
300,0 мг/мл	30,47	22,5	64,39
500,0 мг/мл	8,64	13,5	89,90

На основании полученных данных рассчитаны параметры эмбриотоксичности образцов лигнина, анализ которых позволяет отнести их к 4-му классу опасности отходов (малоопасные) (табл. 7).

**Таблица 7.** Параметры эмбриотоксичности образцов лигнина на кладках *Lymnaea stagnalis* L.

Показатель	Результат		
	лигнин с глубины 0-5 м	лигнин с глубины 5-10 м	лигнин с глубины 10-15 м
Средне-эффективная концентрация (EC <sub>50</sub> ), мг/мл	314,62 ± 0,034	295,62 ± 0,044	279,31 ± 0,039
Пороговая концентрация (EC <sub>15</sub> ), мг/мл	143,64	108,34	111,25
EC <sub>50</sub> /EC <sub>15</sub>	2,19	2,73	2,51

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты лабораторных экспериментов по изучению токсичности отходов лигнина гидролизного речичного в отношении *Tetrahymena pyriformis* W. демонстрируют дозозависимый эффект летальности при внесении разных концентраций образцов лигнина. По результатам токсикологической оценки на

инфузориях *Tetrahymena pyriformis* W. и изучения эмбриотоксичности на моллюсках *Lymnaea stagnalis* L. образцы отходов лигнина отнесены к 4 классу опасности (малоопасные). При действии лигнина на семена редиса, огурцов и овса отмечены эффекты торможения развития корешков проростков, однако они недостаточно выражены, чтобы считать лигнин фитотоксичным. Оценка результатов изучения токсичности отходов лигнина речичского для червей *Eisenia foetida* в остром эксперименте выявляет полное отсутствие токсических эффектов даже при действии максимальной концентрации лигнина. Очевидно, что тест-системы с гидробионтами более чувствительны к негативному влиянию лигнина, чем фитотест и тест-системы с представителями почвенных беспозвоночных. Экоотоксикологический ответ тест-системы *Lymnaea stagnalis* L. определяется воздействием на эмбриональные стадии развития организма. Повышенная чувствительность тест-модели *Tetrahymena pyriformis* W. обусловлена воздействием на процессы клеточного деления и роста в ряду поколений, приводящим к снижению численности популяции.

Таким образом, в целом можно охарактеризовать отходы лигнина гидролизного речичского, как не оказывающие существенного неблагоприятного воздействия на биотические элементы окружающей среды.

Список литературы:

1. Леонтьева О.А., Семенов Д.В. // Успехи соврем. биологии. 1997. Т. 117. № 6. С. 726.
2. Яковлева Ю.Н. Дис. ... канд. биол. наук. Красноярск, 2005.
3. Стом Д.И., Казаринова Т.Ф., Титов И.Н. Дождевые черви в переработке отходов. Иркутск: Изд. ИГУ, 2012. 111 с.
4. Котеленец А.И., Войтович А.М., Наджарян Л.А. // Санитария и гигиена. 2007. № 2. С. 70.
5. Инструкция № 044-1215. Метод экспериментального определения токсичности отходов производства: утв. постановлением Гл. гос. врача Респ. Беларусь от 07.04.2016. Минск, 2015. 56 с.

---

## EVALUATION OF TOXICITY OF HYDROLYZED LIGNIN FOR BIOLOGICAL AGENTS OF ENVIRONMENT

*O. A. Boris\*, S. Yu. Petrova, T. N. Gomolko, and M. V. Anisovich*

Republican Unitary Enterprise “Scientific and Practical Centre of Hygiene”, Minsk, Republic of Belarus, \*e-mail: olgaboris88@gmail.com

Received April 20, 2017

**Abstract** – The paper deals with the results of studying toxic effects of hydrolyzed lignin on laboratory test models, i.e. egg masses of the great pond snail *Lymnaea stagnalis* L., earthworm *Eisenia foetida*, population of single-celled organism *Tetrahymena pyriformis* W., as well as seeds of cucumber, radish, and oats. Overall, the obtained results show that the studied wastes of lignin have little adverse effect on the biotic elements of the environment.

**Keywords:** hydrolyzed lignin, suppression of hatching, biotesting, phytotoxicity, environmental toxicity.

## НОВАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БУТЕНОЛИДНОГО ИНСЕКТИЦИДА ФЛУПИРАДИФУРОНА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С УФ-ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

*А. А. Кузовкова\**, *Л. С. Ивашкевич*

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
г. Минск, Республика Беларусь, \*e-mail: annalenets.kuzovkova@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Разработана новая методика определения концентрации флупирадифурона в почве на основе высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием. В качестве стационарной фазы использована колонка Eclipse XDB-C18 (150 × 4,6 мм, зернение 5 мкм, температура термостата колонки 30°C). Мобильной фазой выступала смесь раствора А (метанол : 10 мМ водный раствор формиата аммония : муравьиная кислота = 100 : 900 : 0,12 (по объему)) и раствора Б (метанол : 10 мМ водный раствор формиата аммония : муравьиная кислота = 900 : 100 : 0,12 (по объему)). Использован градиентный режим элюирования при скорости потока 0,5 см<sup>3</sup>/мин. Идентификация вещества проводится по времени удерживания при длине волны 260 нм, а количественное определение – методом абсолютной калибровки. Экстракция флупирадифурона из почвы осуществляется деионизованной водой под действием ультразвука. Экстракт анализируется без дополнительной очистки. Открываемость флупирадифурона в почве составила 53,7% для диапазона концентраций 0,5–5 мг/кг. Предел количественного обнаружения находится на уровне 0,5 мг/кг.

*Ключевые слова:* флупирадифурон, почва, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), УФ-детектирование.

### ВВЕДЕНИЕ

В 2014 году под торговым названием «SIVANTO™» на мировой рынок вышел новый инсектицид флупирадифурон (4-((6-хлоро-3-пиридилметил)(2,2-дифторэтил)амино)фуран-2(5H)-он), разработанный и синтезированный компанией «Bayer CropScience AG» (ФРГ) [1–3]. В 2015 году он получил регистрацию в США, Канаде, Мексике, Австралии, с 2016 года начата регистрация «SIVANTO™» в европейских странах. Инсектицид флупирадифурон является членом нового класса бутенолидных инсектицидов. Бутенолидная последовательность, характерная для флупирадифурона, присутствует и у растительного алкалоида стемофолина, выделенного из растения *Stemona japonica*. Давно известны инсектицидные свойства стемофолина, однако только исследователи «Bayer CropScience» выяснили, что инсектицидность алкалоиду обеспечивает именно бутенолидная последовательность. Немецкие ученые скомбинировали данную последовательность с двумя химическими последовательностями для

повышения эффективности и селективности активного компонента: в дополнение к природной последовательности было присоединено хлорированное пиридиновое кольцо, которое, как было ранее установлено, эффективно против инсектицидов, а также новый активный ингредиент – короткая флуориновая углеродная цепь. В итоге был создан пестицид с отличным экологическим профилем – высокой селективностью по отношению к насекомым-вредителям, даже устойчивым к другим коммерческим инсектицидам (в частности, к таким сосущим насекомым, как белокрылка и тля), и толерантностью к большинству полезных насекомых (например, пчелам). К тому же данный инсектицид может использоваться во время цветения растений [1, 2, 4]. Пестицид разрешен к применению на большинстве зерновых, овощных и плодовых культур, орехах (кроме миндаля) и ягодниках [3].

Флупирадифурон – новый пестицид, и к настоящему времени его экотоксичность и вред здоровью человека определены лишь частично. Согласно базе данных Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied chemistry, IUPAC) [5], пестицид характеризуется умеренной токсичностью по отношению к млекопитающим, птицам, рыбам, водным беспозвоночным, дождевым червям и низкой – по отношению к пчелам (ЛД<sub>50</sub> составляет 122,8 мкг/особь в тесте на острую токсичность при контакте в течение 48 ч), водным растениям и водорослям. Что касается почвенных микроорганизмов, то флупирадифурон в концентрации 3,34 мг/кг почвы оказывает на них незначительное отрицательное действие. В почве пестицид деградирует с образованием 6-хлорникотиновой и дифторуксусной кислот. Пестицид не является канцерогеном, мутагеном, нейротоксином, эндокринным дизраптором и кожным раздражителем для человека. До конца не исследовано его действие на репродуктивную систему человека и развитие плода. Совсем нет данных о влиянии флупирадифурона на дыхательную систему и зрительный аппарат человека. В целом, для него порог токсикологической угрозы (Threshold of Toxicological Concern, класс Крамера) определен как высокий (класс III). Данный показатель используют для характеристики токсичности вещества при наличии малого количества данных. В классификаторы WHO, CLP 2013, EC Risk, EC Safety, US EPA флупирадифурон не внесен [5].

На территории Республики Беларусь до 2017 года инсектициды на основе флупирадифурона не регистрировались, поэтому не было утвержденных методик идентификации и количественного определения флупирадифурона в объектах окружающей среды. В целом, существуют только методы, предложенные компанией «Bayer CropScience AG» и основанные на ВЭЖХ с тандемной масс-спектрометрией (МС/МС) [6–9], что делает их дорогими и ограничивает их широкое применение в аналитических лабораториях. Целью наших исследований стала разработка методики идентификации и количественного определения в почве флупирадифурона. Контроль за

содержанием инсектицида в почве приведет к минимизации его влияния на здоровье населения и окружающую среду.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Физико-химическая характеристика флупирадифурана*

Название согласно IUPAC:

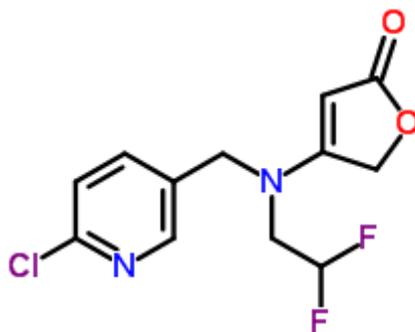
4-(((6-chloro-3-pyridylmethyl)(2,2-difluoroethyl)amino)furan-2(5H)-one (рис.1) [5].

Название согласно Chemical Abstracts Service (CAS):

4-(((6-chloro-3-pyridinyl)methyl)(2,2-difluoroethyl)amino)-2(5H)-furanone [5].

Название согласно Preferred Identification Name (PIN):

4-([(6-chloropyridin-3-yl)methyl](2,2-difluoroethyl)amino)furan-2(5H)-one [5].



**Рис. 1.** Структурная формула флупирадифурана.

Химическая формула:  $C_{12}H_{11}ClF_2N_2O_2$

Молекулярная масса: 288,68 г/моль.

Физико-химические свойства [5]:

- белый порошок со слабым нехарактерным запахом при чистоте вещества от 99,4%;
- температура плавления — 69°C;
- точка разложения — 270°C;
- растворимость в органических растворителях при 20°C (г/дм<sup>3</sup>): метаноле — 250,0; н-гептане — 0,00005, этилацетате — 250,0; толуоле — 3,7;
- растворимость в воде при 20°C (г/дм<sup>3</sup>) — 3,2;
- максимум УФ-поглощения (л × моль<sup>-1</sup> × см<sup>-1</sup>) — рН 7.0 : 213 нм = 9615; 259 нм = 25800; рН 2.0: 214 нм = 9389, 259 нм = 26577; рН 10.0 : 213 нм = 9996; 259 нм = 25955;
- стабильность в водной среде на свету при рН 7, DT50 (дни) — 0,35;
- коэффициент распределения н-октанол/вода при 20°C, рН 7 ( $K_{ow} \log P$ ) — 1,2;
- деградация в почве в аэробных лабораторных условиях при 20°C, DT50 (дни) — 57,1;
- деградация в почве в аэробных полевых условиях, DT50 (дни) — 130.

#### *Оборудование, реактивы, условия проведения анализа*

Методику разрабатывали на жидкостном хроматографе Finnigan Surveyor (Thermo Scientific) с матричным фотодиодным детектором PDA Plus,

оснащенном хроматографической колонкой Eclipse XDB-C18 (Agilent) (длина 150 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, зернение 5 мкм). Хроматограф управлялся программой ChromQuest 5.0. В качестве стандартного вещества использовали флупирадифурон с содержанием 99,4 % (Bayer CropScience AG). Концентрация основного стандартного раствора флупирадифурона в ацетонитриле HPLC grade (Fisher Scientific) составляла 100 мкг/см<sup>3</sup>. Раствор можно хранить при температуре 2–4°C в течение 7 месяцев [6]. Рабочий стандартный раствор флупирадифурона в деионизованной воде (1,0 мкг/см<sup>3</sup>) и градуировочные растворы флупирадифурона не хранили. Градуировку проводили только с использованием водных растворов флупирадифурона. По сведениям из [6] флупирадифурон в водном растворе стабилен лишь в течение 3 дней при –18°C.

Для деионизации воды использовали прибор Varhstead Easy Pure II (Thermo Scientific). Для приготовления вариантов мобильной фазы использовали метанол HPLC grade (Panreac), аммоний формиат, 99% (Acros organics), муравьиную кислоту, 85% (ЗАО «Вектон»), ацетат натрия, 99% (Acros organics), уксусную кислоту, ледяную (ЗАО «Вектон»). Для фильтрования и дегазации компонентов мобильной фазы применяли вакуумную фильтровальную установку DURAN, оснащенную нейлоновым мембранным фильтром диаметром 47 мм с диаметром пор 0,45 мкм (Agilent Technologies) и подключенную к вакуумному насосу Rocker 300. Для фильтрации экстрактов использовали шприц объемом 3 см<sup>3</sup> и целлюлозные мембранные фильтры для шприцев Econofilter 25/0,2 мкм (Agilent Technologies, США).

Значение открываемости флупирадифурона в почве устанавливали методом «введено-найденно». В модельных экспериментах использовали почвогрунт «Грунтович» (состав: биогумус, торф переходной, земля дерновая, земля листовая, мытый речной песок, древесные опилки, дренаж керамзитовый, микро- и макроэлементы), купленный в магазине.

Значение открываемости ( $R$ , %) в почве находили как отношение концентрации пестицида (мг/кг), экстрагируемой из почвы и обнаруженной с помощью разработанной методики, к концентрации пестицида, внесенной в почву, в пересчете на проценты.

Концентрацию флупирадифурона ( $X$ , мг/кг) рассчитывали, исходя из концентрации пестицида в хроматографируемом растворе, найденной по градуировочному графику, в пересчете на объем воды, используемый для экстракции (25 см<sup>3</sup>), и навеску пробы почвы, отобранной для анализа (0,005 кг).

Предел количественного определения (*limit of quantitative detection, LQD*) (мкг/см<sup>3</sup>) для водного стандарта пестицида был принят как равный его концентрации в минимальной точке градуировочного графика.

Диапазон определяемых концентраций (мг/кг) пестицида в почве рассчитывали, исходя из минимальной обнаруживаемой концентрации флупирадифурона и максимальной тестируемой концентрации.  $LQD$  флупирадифурона в почве (мг/кг) был принят как равный минимальной обнаруживаемой концентрации.

Статистический анализ результатов проводили, используя функции программы Microsoft Office Excel 2007 ( $p = 0.05$ ). Доверительный интервал ( $\Delta R_{cp}$ ) вычисляли по формуле, представленной в [10] для относительных методов, при  $n = 6$  и  $p = 0.05$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ученые из исследовательского центра компании «Bayer CropScience» в Монгейме-на-Рейне (Германия) разработали аналитический метод № 01074 для определения остатков флупирадифурана в почве на основе метода ВЭЖХ-МС/МС [8]. Хроматограф был оснащен колонкой Luna C18 Phenomenex (50×2 мм, зернение 2.5 мкм). Нами для разработки методики определения микроколичеств флупирадифурана в почве была выбрана колонка Eclipse XDB-C18 (Agilent) (150×4.6 мм, зернение 5 мкм), не уступающая по аналитическим характеристикам вышеуказанной колонке (как и в методе [8]), была использована обращенно-фазная хроматография, при которой в качестве неподвижной фазы выступала неполярная колонка, заполненная сорбентом на основе силикагеля с радикалом *n*-октадецилом (C18)). Температура термостата колонки в методе [8] была 60°C. В методике, предложенной нами, термостат колонки устанавливается на 30°C.

Определяя длину волны детектирования флупирадифурана, руководствовались вышепредставленными данными из [5], где указано, что максимум УФ-поглощения флупирадифурана при pH 2–10 находится на 259 нм. Используя возможности детектора PDA Plus, нами был получен спектр поглощения флупирадифурана в воде и установлено, что максимум УФ-поглощения флупирадифурана в воде находится на 260 нм. Данное значение и стало длиной волны детектирования флупирадифурана в нашей методике.

В методе [8] в качестве мобильной фазы использовали смесь растворов А (0,9 дм<sup>3</sup> воды, 0,1 дм<sup>3</sup> метанола, 0,12 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты, 10 мМ формиата аммония) и Б (0,9 дм<sup>3</sup> метанола, 0,1 дм<sup>3</sup> воды, 0,12 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты, 10 мМ формиата аммония). Режим элюирования флупирадифурана представлял собой 6-ти-ступенчатый градиент: 0,0 мин — 80% — раствор А, 20% — раствор Б; 2,0 мин — 40% — раствор А, 60% — раствор Б; 2,10 мин — 5% — раствор А, 95% — раствор Б; 4,0 мин — 5% — раствор А, 95% — раствор Б; 4,10 мин — 80% — раствор А, 20% — раствор Б; 7,5 мин — 80% — раствор А, 20% — раствор Б. Скорость потока мобильной фазы была 0,4 см<sup>3</sup>/мин. Время хроматографирования составляло 7,5 мин, время выхода флупирадифурана — около 2,0 мин.

В качестве мобильной фазы нами тестировались следующие варианты: 1) раствор А – метанол, раствор Б – 0.02 М Na-ацетатный буфер (pH 4.0) [11], 2) раствор А в соотношении «метанол : 10 мМ водный раствор формиата аммония : муравьиная кислота» = 100 : 900 : 0.12 (по объему), раствор Б в соотношении «метанол : 10 мМ водный раствор формиата аммония : муравьиная кислота» = 900 : 100 : 0.12 (по объему) [6, 8]; 3) раствор А – ацетонитрил, раствор Б – 0.02 М Na-ацетатный буфер (pH 4.0). В итоге, в качестве подвижной фазы была выбрана смесь метанола с NH<sub>4</sub>-формиатным буфером (вариант 2), поскольку

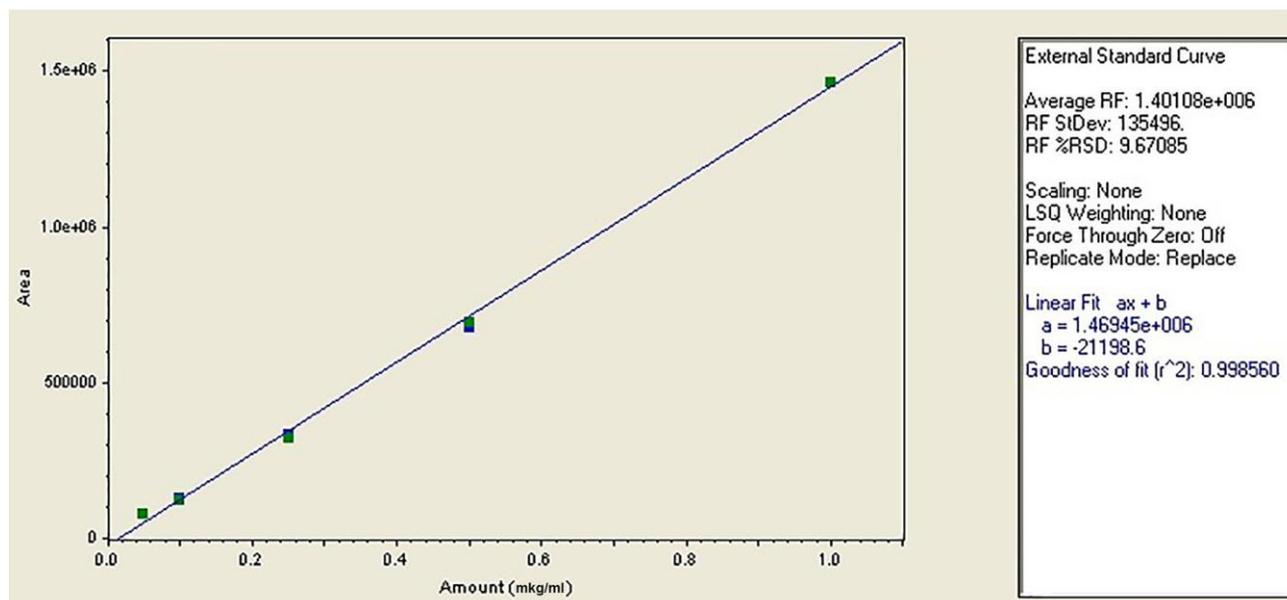
использование данного элюента на колонке Eclipse XDB-C18 (Agilent) (150×4.6 мм, зернение 5 мкм) позволило получить хроматографический пик флупирадифуона с наибольшей площадью и симметричной формой.

Также тестировались режимы элюирования – градиентный и изократический при одной и той же мобильной фазе (вариант 2 – смеси метанола с  $\text{NH}_4$ -формиатным буфером). Условия градиентного режима элюирования, использованные в методе [8], не показали себя как оптимальные на колонке Eclipse XDB-C18. В ходе исследования были установлены следующие условия: 4-х-ступенчатый градиент с начальными и конечными параметрами: 90% — раствор А, 10% – раствор Б, промежуточными параметрами: 33% – раствор А, 67% – раствор Б. Время хроматографирования составляло 22 мин (16 мин – разделение и 6 мин – кондиционирование колонки до исходных параметров градиента), время выхода флупирадифуона – около 9,8 мин. Скорость потока мобильной фазы была определена на уровне  $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

В итоге, были установлены следующие условия хроматографирования, которые использовались при построении калибровочного графика, а также при анализе водных растворов и почвенных вытяжек флупирадифуона: колонка Eclipse XDB-C18 (150 × 4,6 мм, зернение 5 мкм), температура термостата колонки 30 °С, подвижная фаза – смесь раствора А (метанол : 10 мМ водный раствор формиата аммония : муравьиная кислота = 100 : 900 : 0,12 (по объему)) и раствора Б (метанол : 10 мМ водный раствор формиата аммония : муравьиная кислота = 900 : 100 : 0,12 (по объему)), градиентный режим элюирования, скорость потока  $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ , детектирование при 260 нм.

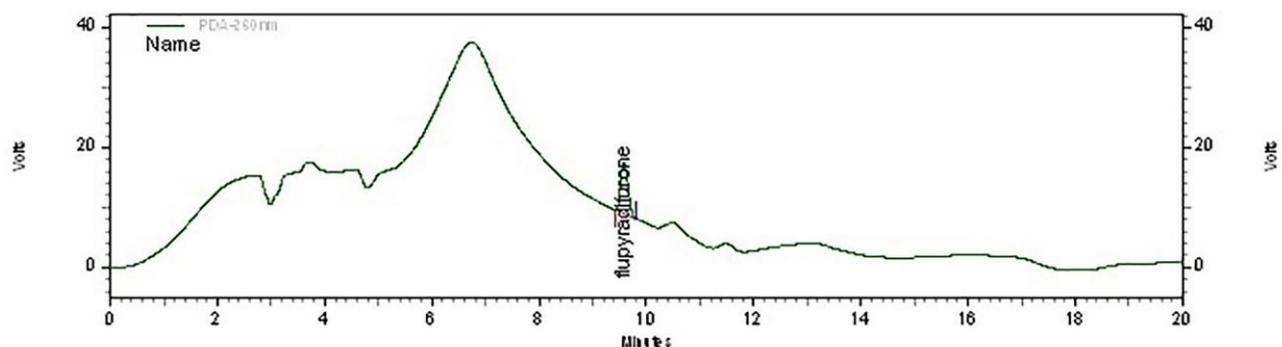
Линейность методики определяли на 5-ти уровнях концентраций флупирадифуона в воде (0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 1 мкг/см<sup>3</sup>). На рис. 2 представлена зависимость площади пика (А) от концентрации флупирадифуона (с)  $A = f(c)$  по  $\lambda = 260 \text{ нм}$ , соответствующая уравнению  $y = 1469450 \cdot x - 21198,6$ . Коэффициент корреляции составил 0,998560, что свидетельствует о линейности методики в выбранном диапазоне концентраций. *LQD* водных стандартов флупирадифуона составлял  $0,05 \text{ мкг}/\text{см}^3$ , линейный диапазон детектирования — 1,25 – 25 нг.

Использование изократического режима элюирования мобильной фазой в соотношении раствора А к раствору Б = 33 : 67 по объему при скорости потока  $0,4 \text{ см}^3/\text{мин}$  не позволило отделить хроматографический пик флупирадифуона от соседних, поэтому данный режим далее не использовался.



**Рис. 2.** Градуировочный график, отражающий зависимость среднего значения площади пика на хроматограммах от концентрации флупирадифурона в растворе ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ ).

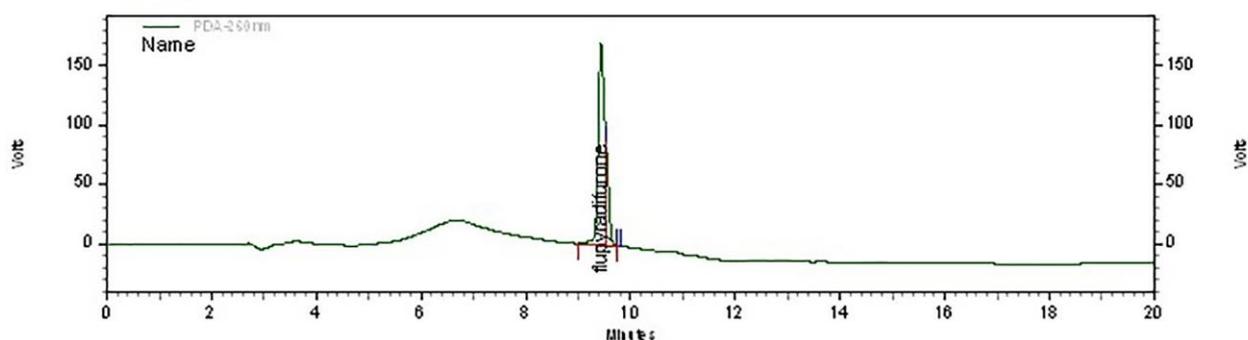
На рис. 3 представлена хроматограмма водного стандарта флупирадифурона в минимальной ( $0,05 \text{ мкг}/\text{см}^3$ ), на рис. 4 – максимальной ( $1 \text{ мкг}/\text{см}^3$ ) концентрации из градуировочного графика при градиентном режиме элюирования.



PDA-260nm Results  
 (System (12/2/2016  
 1:09:22 PM)  
 (Reprocessed))

Pk #	Name	Retention Time	Area	Concentration
1	flupyradifurone	9.573	79063	0.050 CAL

**Рис. 3.** Хроматограмма водного стандарта флупирадифурона в минимальной ( $0,05 \text{ мкг}/\text{см}^3$ ) концентрации из градуировочного графика.



PDA-260nm Results  
(System (12/2/2016  
12:29:55 PM)  
(Reprocessed))

Pk #	Name	Retention Time	Area	Concentration
1	flupyradifurone	9.433	1462899	1.000 CAL

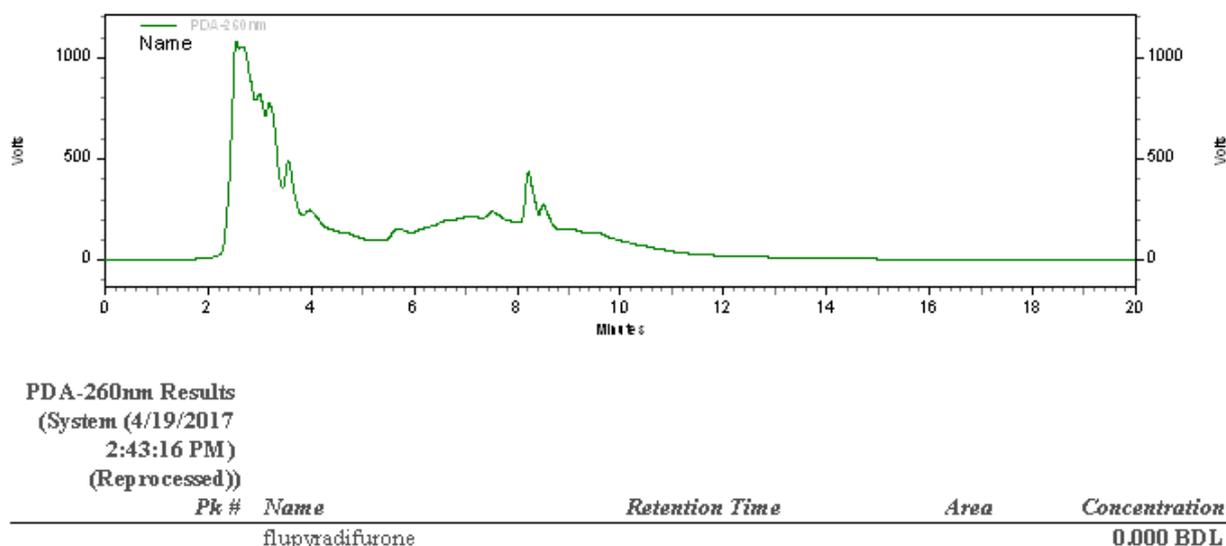
**Рис. 4.** Хроматограмма водного стандарта флупирадифурана в максимальной ( $1 \text{ мкг/см}^3$ ) концентрации из градуировочного графика.

В методе [8] корреляция между введенным количеством образца и ответом детектора была линейной для стандартных растворов в диапазоне от 1 до  $100 \text{ мкг/дм}^3$  (коэффициент корреляции 0,9973).

Метод [8] предусматривает экстрагирование флупирадифурана из почвы (20 г) смесью воды с ацетонитрилом (4 : 1 по объему,  $40 \text{ см}^3$ ) в микроволновом экстракторе в течение 3 мин при 250 Вт. Перед вводом в хроматограф экстракт центрифугируют. В разработанной нами методике для анализа отбирают не менее 1 кг почвы. Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят при температуре  $4\text{--}6^\circ\text{C}$  не более 4 недель. Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при температуре  $-18^\circ\text{C}$ . Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Флупирадифуран экстрагируют из почвы (навеска  $0,005 \text{ кг}$ )  $25 \text{ см}^3$  деионизованной воды под действием ультразвука в течение 5 мин. Степень извлечения вещества при однократной экстракции составляет в среднем 56%. Повторная экстракция  $25 \text{ см}^3$  деионизованной воды увеличивает степень извлечения лишь на 0,75%. Третья экстракция  $25 \text{ см}^3$  деионизованной воды не изменяет степень извлечения. Вследствие этого целесообразно использовать однократную экстракцию, поскольку повторная экстракция несущественно повышает степень извлечения, но увеличивает в 2 раза объем экстракционной смеси и, соответственно, в 2 раза уменьшает чувствительность методики. Аликвоту экстракта переносят в шприц объемом  $3 \text{ см}^3$ , фильтруют через целлюлозный мембранный фильтр в виалу для хроматографирования и анализируют при условиях хроматографирования, указанных выше.

Специфичность методики оценивали по времени удерживания пика флупирадифурана. Пик флупирадифурана, экстрагированного из почвы, имел то же время удерживания ( $9,6 \pm 0,05 \text{ мин}$ ), что и пик водных стандартов флупирадифурана ( $9,5 \pm 0,04 \text{ мин}$ ). Анализ хроматограммы «холостой» пробы

(водного экстракта из почвы) показал отсутствие аналитических сигналов на времени удерживания флупирадифурона (рис. 5).



**Рис. 5.** Хроматограмма «холостой» пробы (водного экстракта из почвы).

Коэффициент асимметрии пика флупирадифурона, характеризующий надежность определения границ пика, равен 0,9 (определено по пику флупирадифурона, экстрагируемого из почвы с концентрацией пестицида 1 мкг/см<sup>3</sup>; рекомендуемое значение от 0,8 до 1,5). Относительные стандартные отклонения (*RSD*) площадей пиков флупирадифурона для двух последовательных хроматограмм одного образца составляли не более 0,4%.

Минимальная концентрация флупирадифурона, которая может быть определена разработанной методикой в почве, составляет 0,5 мг/кг. В методике [8] *LQD* флупирадифурона был 5 мкг/кг.

Оценку повторяемости методики проводили в модельном эксперименте: в почву (навеска 0,005 кг) вносили флупирадифурон в концентрации 0,001; 0,01; 0,125; 0,5 и 5 мг/кг и далее экстрагировали 25 см<sup>3</sup> деионизованной воды и анализировали согласно вышеописанным условиям. *RSD* найденных концентраций не превышает 10,0%, что свидетельствует об удовлетворительной сходимости результатов на всех уровнях рассматриваемых концентраций (табл. 1).

**Таблица 1.** Оценка повторяемости (сходимости) методики определения содержания флупирадифурона в почве

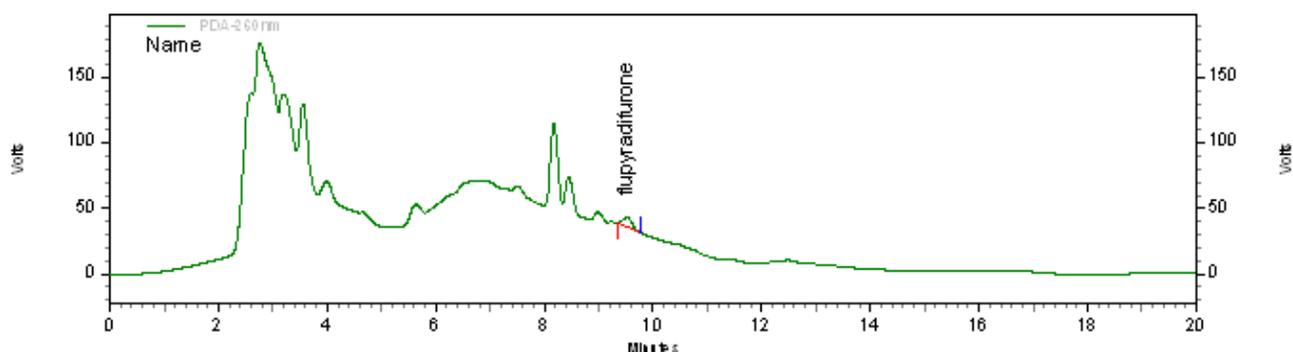
Введено флупирадифурона, мг/кг	Найдено флупирадифурона, мг/кг	Метрологические характеристики (P = 0,05; n = 3)		
		<i>X<sub>ср.</sub></i> , мг/кг	<i>SD</i> , мг/кг	<i>RSD</i> , %
0,001	не найдено	—	—	—
0,01	не найдено	—	—	—
0,125	не найдено	—	—	—
0,5	0,280; 0,305; 0,255	0,28	0,025	8,9
5	2,620; 2,550; 2,525	2,565	0,049	1,9

При определении правильности методики оценивали открываемость ( $R_{cp}$ ) (табл. 2) известного количества флупирадифурана, внесенного в почву (модельный эксперимент был проведен, как при оценке повторяемости методики). Среднее значение открываемости флупирадифурана в почве составило 53,7% для концентраций 0,5–5 мг/кг. Среднее значение открываемости флупирадифурана в методе [8] при внесении 50 мкг/кг было 93%.

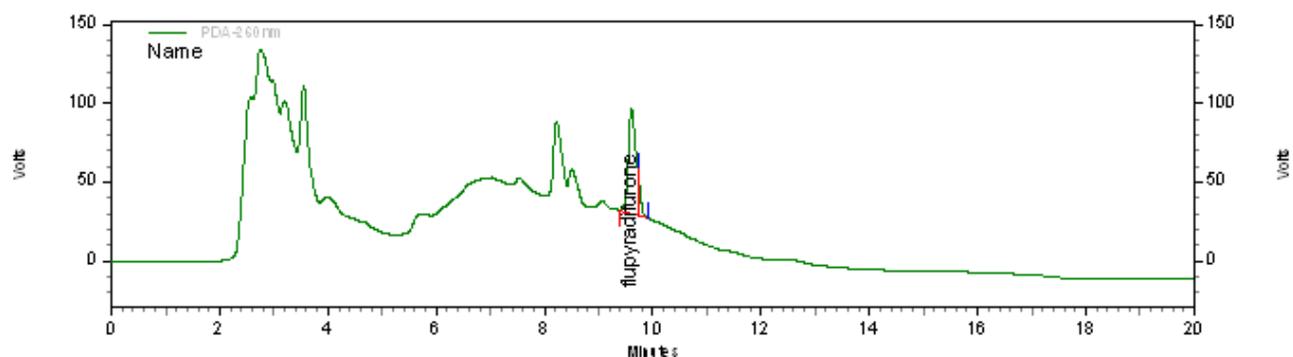
**Таблица 2.** Оценка правильности методики определения содержания флупирадифурана в почве ( $P = 0,05$ ,  $n = 6$  для диапазона определяемых концентраций)

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	$R_{cp}$ , %	$SD$ , %	$RSD$ , %	$\pm \Delta R_{cp}$ , %
0,5–5	53,7	4,1	7,6	6,7

Типичная хроматограмма экстракта из почвы, содержащей флупирадифуран в минимальной обнаруживаемой концентрации 0,5 мг/кг, представлена на рис. 6, в максимально тестируемой концентрации 5 мг/кг – на рис. 7.



**Рис. 6.** Хроматограмма экстракта из почвы, содержащей флупирадифуран в минимальной обнаруживаемой концентрации 0,5 мг/кг.



**Рис. 7.** Хроматограмма экстракта из почвы, содержащей флупирадифуран в максимальной тестируемой концентрации 5 мг/кг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами впервые разработана методика определения концентраций флупирадифурана в почве методом ВЭЖХ на обращенной фазе с УФ-детектированием. Идентификация вещества проводится по времени удерживания при длине волны 260 нм, а количественное определение – методом абсолютной калибровки. Из почвы флупирадифуран экстрагируется деионизованной водой под действием ультразвука с последующим прямым вводом в хроматографическую систему для анализа. Открываемость флупирадифурана почвы разработанной методикой составляет 53,7% для концентраций 0,5–5 мг/кг. Предел количественного обнаружения находится на уровне 0,5 мг/кг.

### Список литературы

1. Spotlight on sucking Insects // Bayer research 25. 2015. P. 86.
2. Nauen R., Jeschke P., Velten R., Beck M. E., Ebbinghaus-Kintscher U., Thielert W., Wolfel K., Haas M., Kunz K., Raupach G. // Pest. Manag. Sci. 2015. V. 71. P. 850.
3. www.presse.bayer.de/BayNews/Baynews.nsf/.../\$file/2015-0006E.rtf (дата обращения 10.11.2016).
4. Roffeni S., Arcangeli G., Boebel A., Gollo M., Risi C., Cantoni A. // ATTI Giornate Fitopatolog. 2014. V. 1. P. 3.
5. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/2620.htm> (дата обращения 15.11.2016).
6. Fargeix G., Rosati D. Analytical method № 01213 for the determination of residues of BYI 02960 in drinking and surface water by HPLC-MS/MS. Bayer CropScience BCS-D-HS-RA F-69009. Lyon, 2012. 50 p.
7. Heinz N. BYI 02960: analytical method for the determination in air. PTRL Europe ID P 2419 G BCS Study ID P605117520. Ulm, 2011. 35 p.
8. Brumhard B., Reineke A. Analytical method № 01074 for the determination of BYI 02960 in soil using LC/MS/MS. Bayer CropScience BCS-D-HS-RA D-40789. Monheim am Rhein, 2009. 45 p.
9. Rosati D. Analytical method № 01212 for the determination of residues of BYI 02960 and its metabolites BCS-AA56716 (DFA), AE F161089 (6CNA) и BCS-CC98193 (furanone) in/on plant material by HPLC-MS/MS. Bayer CropScience BCS-D-HS-RA F-69009. Lyon, 2012. 141 p.
10. Ommo M. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2008. 544 с.
11. Loehndorf J.R., Sims C.A., Chandler C.K., Rouseff R. // Proc. Fla. State Hart. Soc. 2000. V. 13. P. 272.

# NEW PROCEDURE FOR DETERMINATION OF BUTENOLIDE INSECTICIDE FLUPYRADIFURONE IN SOIL BY MEANS OF HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH UV DETECTION

*A. A. Kuzovkova\* and L. S. Ivashkevich*

Republican Unitary Enterprise “Scientific and Practical Centre of Hygiene”,  
Minsk, Republic of Belarus, \*e-mail: annalenets.kuzovkova@gmail.com

Received April 20, 2017

**Abstract** – A new procedure for flupyradifurone determination in soil by high-performance liquid chromatography with UV detection was been developed. A 5-micron Eclipse XDB-C18 (Agilent) analytic column (250 x 4.6 mm i.d.) was used as a stationary phase. A mixture of solution A (methanol: 10 mmol aqueous ammonium formiate : formic acid = 100 : 900 : 0.12 (v : v : v)) and solution B (methanol : 10 mmol aqueous ammonium formiate : formic acid = 900 : 100 : 0.12 (v : v : v)) was used as a mobile phase. Gradient separation at a flow rate of 0.5 cm<sup>3</sup>/min was applied. The compound identification was carried out by using retention time value determened at 260 nm. Quantification was performed using absolute calibration method. Flupyradifurone extraction was conducted with deionized water under sonication. Extract was analyzed without further purification. The flupyradifurone recovery in soil amounted for 53.7% for the concentration range 0.5–5 mg/kg. The limit of quantitative detection was found to be 0.5 mg/kg.

*Keywords:* flupyradifurone, soil, high-performance liquid chromatography (HPLC), UV detection.

## НАУКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ: ОПЫТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

*А. А. Панкратов, П. Г. Черенков, А. Б. Лифшиц\**

Федеральное казенное предприятие  
Алексинский Химический Комбинат (ФКП АХК), г. Алексин Тульской области, Россия

В 2014-2015 годах Алексинский химический комбинат в рамках федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 годы)», при поддержке Минпромторга России и правительства Тульской области, выполнил работы по ликвидации выбывших из эксплуатации производств, утилизации и обезвреживанию накопленных за многие десятилетия опасных веществ. В статье представлены результаты, полученные при выполнении мероприятий одного из этапов программы.

*Ключевые слова:* химическая безопасность, взрывчатые вещества, нитроцеллюлоза, осадок сточных вод.

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

### ВВЕДЕНИЕ

Территория АХК расположена на севере Тульской области, занимает площадь порядка 300 га в левобережье р. Оки, примерно в 900 м от ее русла, в непосредственной близости от промышленных предприятий, городских объектов социальной инфраструктуры и жилых кварталов, в которых проживает более 30 000 человек.

ФКП «Алексинский химический комбинат» введен в эксплуатацию в 1941 году для обеспечения промышленного выпуска нитроцеллюлозных порохов и является режимным объектом. Общая площадь земельных участков, непосредственно задействованных под объекты порохового производства, составляет более 70 га.

На непрерывно действующем комплексе производства нитратов целлюлозы-коллоксилина, построенном в 50-х годах, максимальные мощности по выпуску нитроцеллюлозы (коллоксилина) были достигнуты в 1975-1985 гг. и составляли около 10 тысяч тонн в год.

В 1995 году производство нитроцеллюлозы было прекращено, а производственные здания полностью отключены от энергоснабжения.

Основное технологическое оборудование размещалось в 6-ти производственных зданиях, общей площадью более 15 тысяч квадратных метров.

Складским хозяйством обеспечивалось хранение более 2 тысяч тонн используемых в производстве азотной и серной кислот.

Водоочистные сооружения не оснащались специальным инженерно-техническим оборудованием, а размещались в естественных балках и оврагах при минимальном инженерном обустройстве на участке площадью около 18,9 га.

Производство порохов осуществлялось с использованием непрерывной технологии получения нитроцеллюлозы, включающей стадии нитрации целлюлозы, промывки, стабилизации, пластификации продуктов нитрации и смешения (усреднения) полученных масс в общие партии. Нитрация осуществлялась смесью азотной и серной кислот.

Для удаления из нитроцеллюлозы остатков кислот после нитрации на всех стадиях технологического процесса использовалась холодная и горячая вода в больших объемах. Вода, содержащая остатки кислот, сливалась сначала в цеховые отстойники, а затем по канализации в технологические водоемы очистных сооружений завода.

В технологическом процессе использовалось более 200 единиц крупногабаритного оборудования, связанных технологическими эстакадами коммуникациями.

В ноябре 2010 года была проведена экспертная оценка ситуации на ФКП АХК, а в июле-августе 2012 г. – специальные исследования. В результате было установлено, что:

1. В технологическом оборудовании и коммуникациях содержится значительное остаточное количество взрывчатых материалов различной степени влажности.
2. Износ технологического оборудования и коммуникаций составил 90-95%.
3. Ряд выведенных из эксплуатации производственных зданий в результате длительного простоя, воздействия перепадов температур, атмосферных осадков, других факторов, подвергся разрушению, является непригодным для дальнейшего использования.
4. В 17 крупногабаритных емкостях хранится порядка 2150 тонн отработанных смесей азотной и серной кислот. Емкости подверглись воздействию коррозии. Сварные швы имеют выраженную зеленую окраску, характерную для межкристаллитной коррозии. Текущее состояние швов позволяет прогнозировать их разрушение в ближайшие 2-3 года.
5. Водоочистные сооружения в течение более 70 лет принимали промышленный сток АХК в виде водной суспензии, содержащей отходы нитроцеллюлозы. При строительстве сооружений удаление и переработка осадка сточных вод (ОСВ) не предусматривались. В результате, в технологических водоемах скопились значительные массы ОСВ, содержащие определенную долю нитратов целлюлозы, пороховой крошки и просто целлюлозы. Общий накопленный объем взрывоопасного осадка составил порядка 40000 тонн.
6. Из-за отсутствия или разрушения противофильтрационных оснований часть технологических водоемов осушена, в результате самопроизвольной вертикальной фильтрации загрязненные воды поступили в геологическую среду, нитроцеллюлозосодержащий осадок сточных вод (НЦСОСВ) пришел в

открытый контакт с атмосферным воздухом, в связи с чем возникли предпосылки для самовозгорания и детонации взрывчатых материалов (ВМ).

По результатам выполненной инвентаризации был сделан принципиальный вывод о том, что на территории ФКХ АКХ возник мощный источник формирования **чрезвычайной ситуации регионального масштаба, представляющий угрозу для микрорайонов города Алексина с населением более 30000 человек**. В связи с этим, мероприятия по:

- по ликвидации выбывших из эксплуатации производств пироксилиновых порохов и коллоксилинов;

- устранению причин формирующих опасность возникновения чрезвычайных ситуаций;

- подавлению негативного воздействия неконтролируемых производственных и вспомогательных объектов комбината на компоненты окружающей среды и здоровье населения

были включены в Федеральную целевую программу «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014)» (ФЦП), утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 27 октября 2008 г. № 791.

#### **СОСТАВ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЛИКВИДАЦИИ ИСТОЧНИКОВ ХИМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ**

Мероприятия по ликвидации источников химической опасности, сформированных за годы штатной эксплуатации ФКП АКХ и разрушительного периода 90-х годов, включали в себя три основных этапа.

**Первый этап** - предусматривал проведение комплексных инженерных изысканий на территории ФКП АКХ, с целью получения необходимых исходных данных и постановки количественных задач по ликвидации выбывших из эксплуатации производств, реабилитации загрязненных территорий, обезвреживанию технологических водоемов.

##### **Основные задачи I этапа работ:**

- проведение комплексных инженерных изысканий;
- обследование зданий, сооружений, конструкций, коммуникаций, земельных участков, прудков-накопителей;
- разработка исходных данных для проектирования.

**Второй этап** – предусматривал выбор оптимальных методов и технологий проведения работ и разработку проектно-сметной и рабочей документации.

##### **Основные задачи II этапа работ:**

- выбор и разработка безопасных методов и технологий проведения ликвидационных работ, размещения отходов, включая обезвреживание всего объема накопленных НЦСОСВ (40000 тонн);
- разработка комплекса технологических и строительных решений, обеспечивающих возможность решения всех ликвидационных задач, предусмотренных ФЦП;
- разработка и согласование в установленном порядке проектно-сметной документации;

- разработка рабочей документации.

**Третий этап** – предусматривал проведение, собственно, ликвидационных мероприятий в соответствии с разработанной и согласованной проектно-сметной документацией.

**Основные задачи III этапа:**

1. Устройство участка размещения грунтов и строительных отходов, включая:
  - комплекс строительных работ по созданию современного объекта размещения отходов;
  - размещение загрязненного грунта и строительных отходов.
2. Снос и демонтаж зданий и инженерных сооружений, включая:
  - 16 зданий;
  - значительный объем эстакад, трубопроводов, электросетей.
3. Обезвреживание технологических водоемов очистных сооружений ФКП АХК, включая:
  - восстановление противофильтрационных экранов;
  - извлечение донных отложений из прудков-отстойников и шламонакопителей;
  - рекультивация прудков-отстойников;
  - переработка НЦСОСВ, в объеме 40000 тонн с получением органоминерального почво-грунта (ОМПГ).

Для решения основной части перечисленных задач использовались стандартные подходы и опробованные технологические процессы. Однако выбор готового метода переработки больших объемов НЦСОСВ в рамках сжатых сроков реализации ФЦП вызвал непреодолимые трудности. Выяснилось, что, как отечественная, так и мировая практика обращения с отходами пороховых производств не знает методов и технологий, пригодных для решения такого рода задач. В связи с этим, возникла необходимость в проведении фундаментальных исследований и разработке нового технологического процесса, позволяющего достичь поставленных ФЦП целей [1]. Описание результатов выполненных научно-исследовательских работ (НИР), проводившихся ФКП АХК совместно с кафедрой химической энзимологии МГУ им. М.В. Ломоносова [2, 3], а также разработанного на основании полученных результатов технологического регламента процесса переработки НЦСОСВ с производством ОМПГ, представлено ниже.

**КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФЕРМЕНТАЦИИ НЦСОСВ**

На этапе разработки технологической концепции переработки НЦСОСВ выбор был сделан в пользу биотехнологического метода аэробной ферментации, обладающего привлекательными технико-экономическими показателями, обеспечивающего возможность переработки материала по безотходной технологии с производством полезного продукта - органоминерального почвогрунта (ОМПГ). С целью получения необходимых данных для разработки технологического регламента выполнялся комплекс НИР.

Проводился цикл лабораторных экспериментов по аэробной ферментации НЦСОСВ, накопленных в технологических водоемах очистных сооружений ФКП АХК за время эксплуатации предприятия.

**Основные цели исследования состояли в:**

- оценке кинетики разложения НЦСОСВ в процессе жидкофазной и твердофазной ферментации;
- идентификации основных критических параметров ферментационного процесса;
- подборе стимуляторов процесса аэробной ферментации НЦСОСВ;
- разработке рекомендаций по проведению полномасштабной промышленной ферментации НЦСОСВ ФКП АХК.

Для достижения поставленных целей проводился цикл экспериментальных работ по программе, представленной в таблице 1.

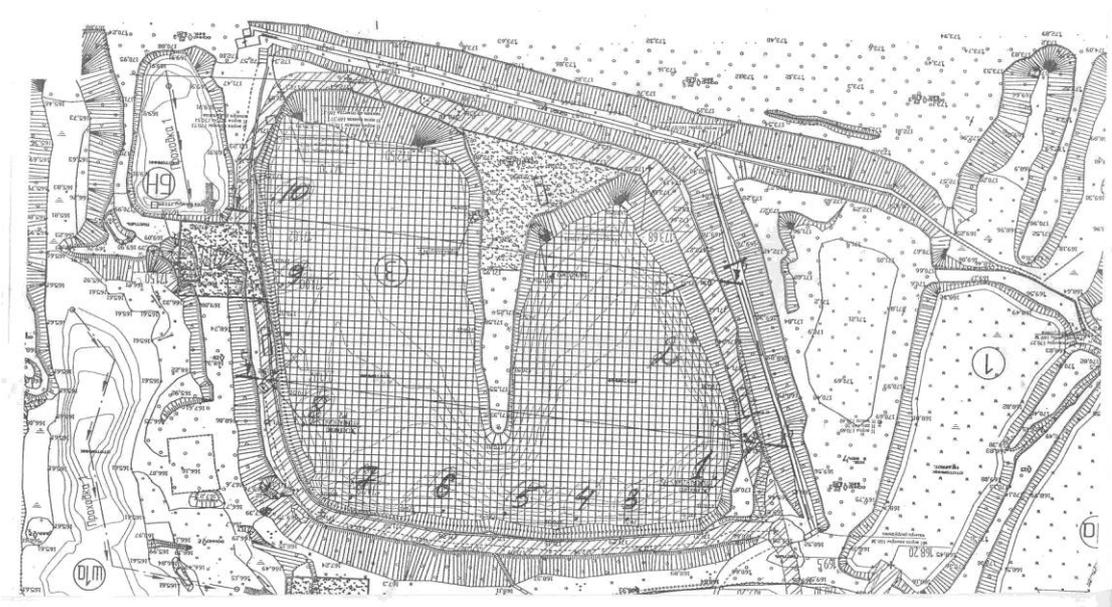
**Таблица 1.** Программа эксперимента

Циклы ферментаций	Контролируемые параметры НЦСОСВ
1. Базовые жидкофазные ферментации НЦСОСВ – 2 цикла. 2. Базовые твердофазные ферментации НЦСОСВ – 1 цикл. 3. Специальные жидкофазные ферментации НЦСОСВ с добавлением потенциальных стимуляторов – 1 цикл. 4. Специальные твердофазные ферментации НЦСОСВ с добавлением потенциальных стимуляторов – 2 цикла.	1. Влажность. 2. Реакция среды (рН). 3. Содержание нитроцеллюлозы (НЦ) по с.в. 4. Содержание органического вещества (ОВ) по с.в. 5. Содержание минеральных примесей (МВ) по с.в. 6. Общая численность микроорганизмов (ОЧМ).

*Примечание:* с.в. – сухое вещество

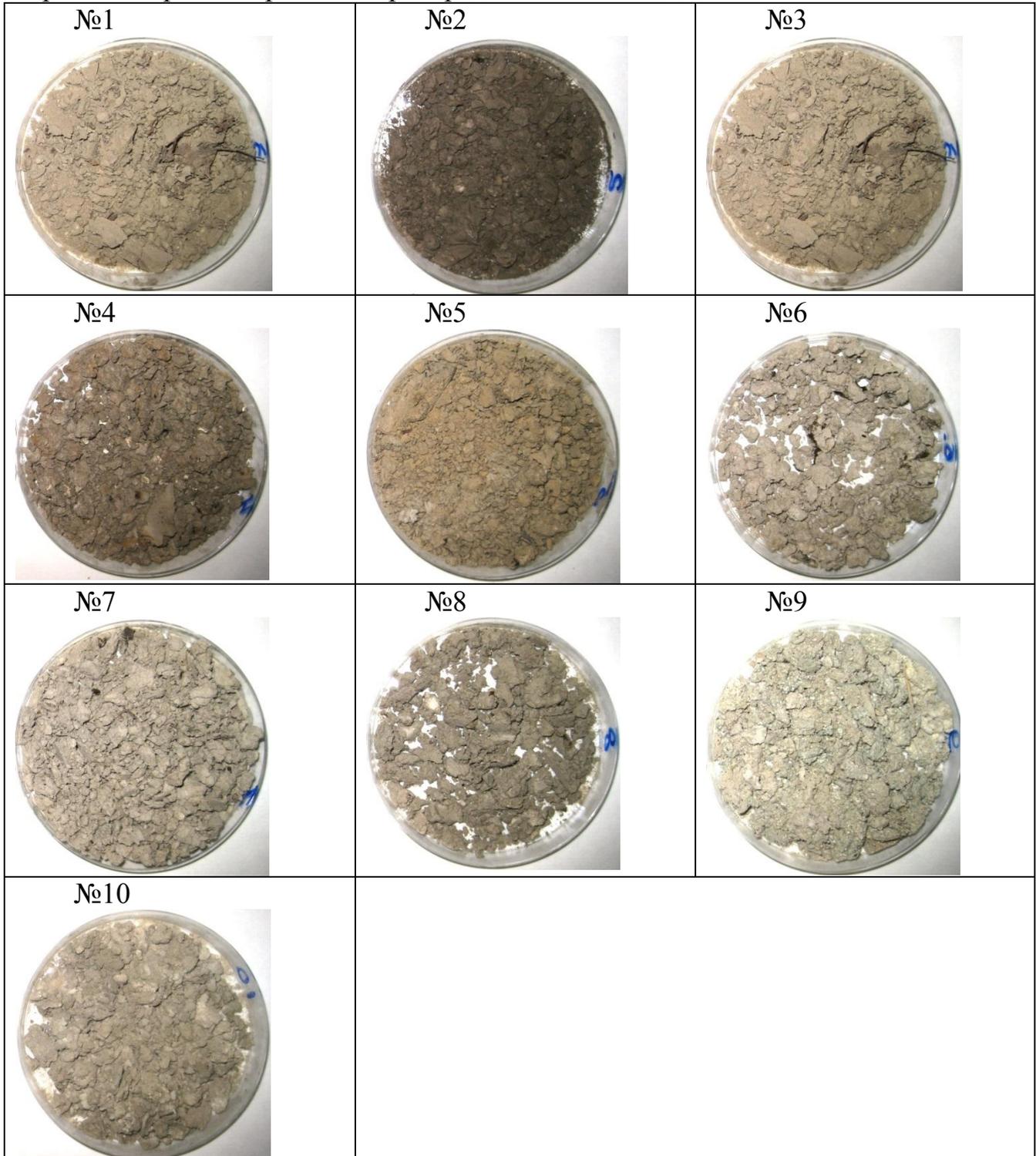
**Объекты исследования**

В качестве объектов исследования использовались десять проб НЦСОСВ, отобранных из прудка отстойника № 3, наиболее крупного технологического водоема, входящего в систему экстенсивной очистки промышленных стоков ФКП АХК. Схема отбора проб представлена на рисунке 1.



**Рис.1.** Схема отбора 10 проб НЦСОСВ из прудка отстойника № 3.

Вид высушенных на воздухе проб осадка, представленный на фото (рис. 2), позволяет выявить визуальные признаки присутствия в нем включений нитроцеллюлозы (НЦ). Они характеризуются хорошо различимым серо-зелено-желтым цветом и характерной формой плоских, крупных частиц, явно отличающихся от зерен грунта природного происхождения. По фотографиям видно, что содержание НЦ существенно варьирует в разных пробах, что отражает неравномерность ее распределения в толще донных отложений.



**Рис.2.** Суховоздушные образцы осадка сточных вод, взятые из прудка-отстойника.

Перед проведением лабораторного моделирования процесса ферментации НЦСОСВ определялись начальные характеристики испытуемых проб. Полученные интервалы значений по десяти образцам представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Исходные характеристики НЦСОСВ

№	Параметр	Ед. изм.	Значение	Комментарий
1	Влажность	%	80 – 82	-
2	Содержание НЦ	г/кг с.в.	355 – 687	Очень высокое содержание ВМ*
3	Содержание ОВ	г/кг с.в.	124 – 201	Высокое содержание ОВ
4	Минеральное вещество	г/кг с.в.	189 – 443	-
5	рН	Ед.	2,4 – 6,3	Закисленная среда
6	Отношение С:N (оптимальное 25:1)	Ед.	30:2 – 30:7	-
7	Общая численность микроорганизмов (ОЧМ)	КОЕ/кг с.в.	$10^4 - 10^{11}$	Неожиданно высокое содержание аборигенной микрофлоры

\*ВМ – взрывчатые материалы

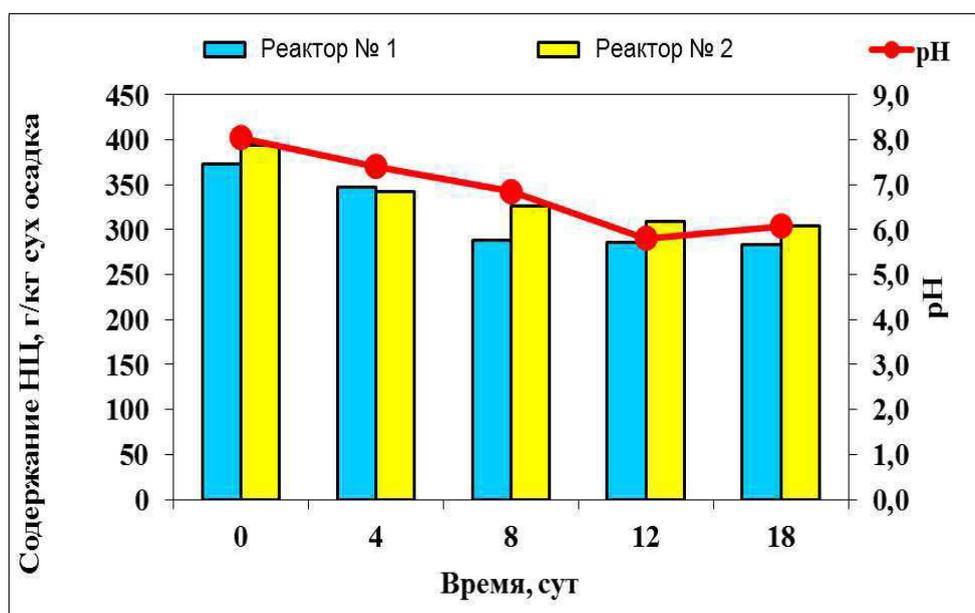
Анализ установленных характеристик осадка показал следующее.

- Материал содержит значительные объемы ВМ и является опасным при нарушении требований по его хранению в затопленном состоянии. При контакте с атмосферным воздухом и падении влажности НЦ ниже 30% возникает сверхвысокий риск возгорания и возможной детонации. В таких условиях значительные массы НЦСОСВ оставались в течение многих лет.
- Наряду с ВМ осадок содержит значительные объемы органического вещества, что, вероятно, является следствием его хранения в открытых водоемах, где протекают рутинные процессы накопления остатков растительной органики в донных отложениях. Данная характеристика осадка формирует благоприятные предпосылки для активного течения процессов аэробной ферментации.
- Вследствие поступления в прудки отстойники кислого промышленного стока, НЦСОСВ характеризуется низкими значениями рН, ингибирующими любую микробную активность. С целью создания необходимых условий для протекания ферментационных процессов, реакция среды должна быть откорректирована и смещена в сторону нейтральных значений рН в интервале 7,0-8,0.
- Высокое содержание микроорганизмов в ОВ пробах НЦСОСВ, несмотря на кислую реакцию среды, явилось свидетельством развития в экосистеме прудков-отстойников консорциума «ацидофильных» микроорганизмов, способного функционировать в неблагоприятных условиях. Наблюдаемая микробиологическая характеристика материала свидетельствует о возможности эффективной ферментационной переработки НЦСОСВ.

Для проведения эксперимента использовались установки твердофазной и жидкофазной ферментации, подробно описанные в соответствующих публикациях [2, 3].

В соответствии с программой эксперимента (таблица 1) проводилось несколько циклов жидкофазной и твердофазной ферментации (ЖФФ и ТФФ, соответственно) осадка.

**Первый цикл ЖФФ** проводился в течение 18 дней, в двух реакторах. В них помещался НЦСОСВ, раскисленный 1М раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до  $\text{pH} = 7,4-8,0$ , со степенью влажности 80%. В реакторы непрерывно подавался воздух со скоростью 20 л/час, процесс протекал при комнатной температуре. Полученные результаты первой фазы ЖФФ представлены на рисунке 3 и в таблице 3.



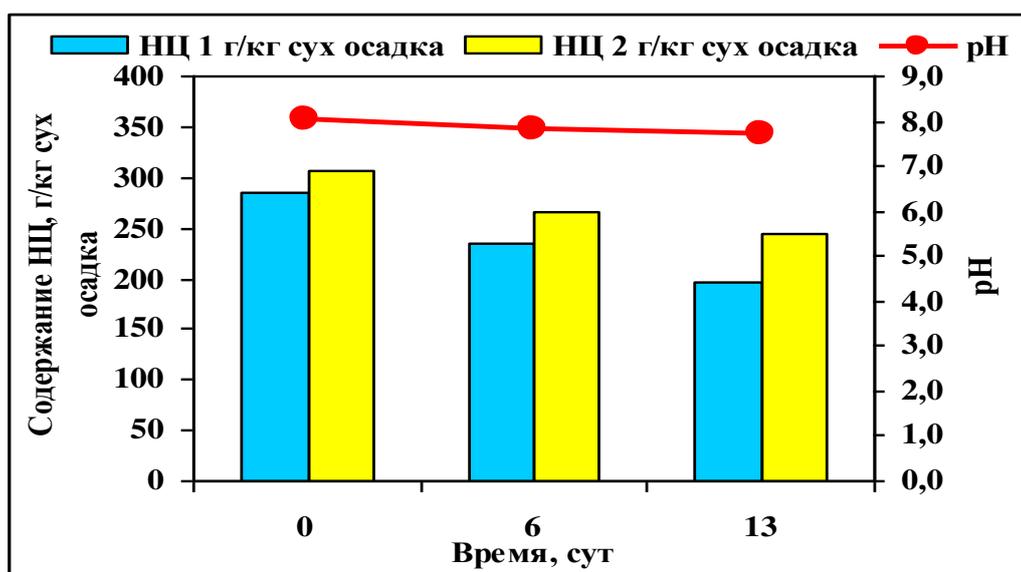
**Рис. 3.** Результаты первого цикла жидкофазной ферментации НЦСОСВ.

Полученные результаты показывают, что аборигенная микрофлора при нейтральной реакции среды и достаточном количестве кислорода может разлагать НЦ, содержащуюся в осадке промышленных сточных вод ФКП АХК. Наблюдаемая скорость процесса варьирует в широких пределах и может меняться в процессе обработки осадка. В целом практически полное удаление взрывчатого материала может достигаться за период длительностью от 30 до 110 дней.

**Таблица 3.** Кинетика разложения НЦ в первом цикле ЖФФ

№ реактора	$k$ , сут <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , сут	Условия аэрации
1	0,047 – 0,017	14,6 – 40,0	20 л/час, Комнатная температура
2	0,034 – 0,013	20,4 – 54,5	

**Второй цикл ЖФФ** проводился в течение 13 дней в двух реакторах. В них помещался НЦСОСВ, раскисленный 1М раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до  $\text{pH} = 7,4-8,0$ , со степенью влажности 80%. В реакторы непрерывно подавался воздух с увеличенной, по сравнению с первым циклом, скоростью расходования, составляющей 30 л/час, процесс протекал при комнатной температуре. Основная задача данного этапа эксперимента состояла в оценке влияния интенсивности аэрации материала на скорость деградации НЦ. Полученные результаты второй фазы ЖФФ представлены на рисунке 4 и в таблице 4.



**Рис. 4.** Результаты второго цикла жидкофазной ферментации НЦСОСВ.

Результаты показывают, что значительных изменений в протекании процесса распада НЦ по сравнению с первым циклом моделирования не произошло. При выбранном режиме аэрации процесс деградации НЦ в массе осадка может занимать от 44 до 116 дней.

**Таблица 4.** Кинетика разложения НЦ во втором цикле ЖФФ

№ реактора	$k$ , сут <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , сут	Условия аэрации
1	0,032 – 0,026	22,0 – 26,7	30 л/час, $\text{pH} = 7,7$ Комнатная температура
2	0,025 – 0,012	28,3 – 58,8	

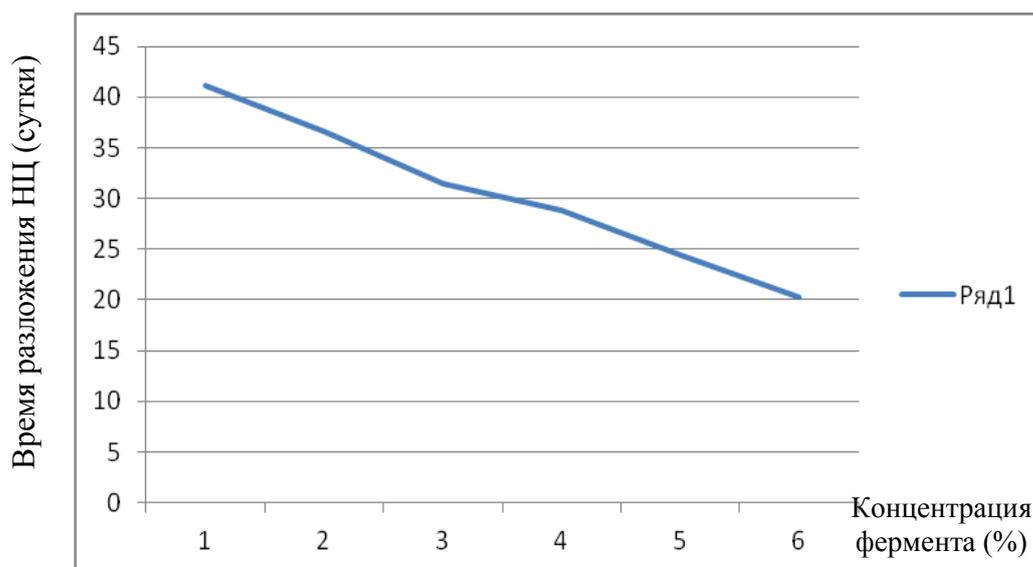
**Третий цикл ЖФФ** проводился с целью подбора возможных стимуляторов процесса разложения НЦ. С этой целью использовался, во-первых, активный ил с Алексинской станции аэрации городских сточных вод, во-вторых, ферментный препарат **Celluclean Classic 400L**.

Использование активного ила никакого заметного воздействия на динамику деградации НЦ не оказало, внесение же в систему ферментного препарата обеспечило интенсификацию процесса (таблица 5).

**Таблица 5.** Кинетика разложения НЦ в третьем цикле ЖФФ после внесения Celluclean Classic 400L

Концентрация фермента, %	Первое внесение		Повторное внесение		За два цикла внесения	
	k, сут <sup>-1</sup>	t <sub>1/2</sub> , сут	k, сут <sup>-1</sup>	t <sub>1/2</sub> , сут	k, сут <sup>-1</sup>	t <sub>1/2</sub> , сут
2	0,034	20,6	0,048	14,4	0,039	17,9
3	0,038	18,3	0,057	12,2	0,045	15,6
4	0,044	15,7	0,069	10,1	0,053	13,1

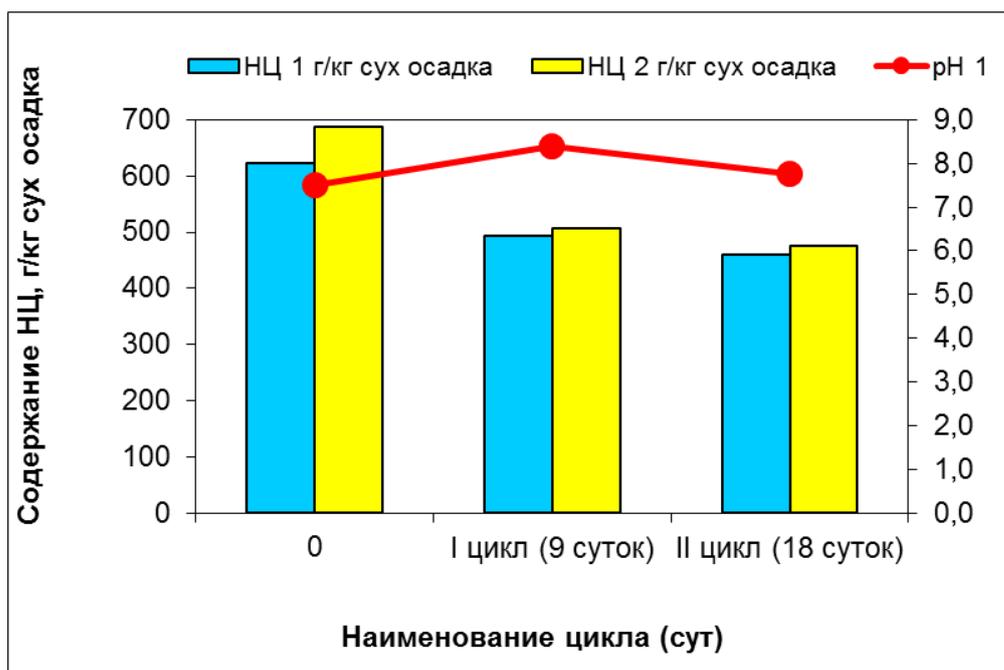
Фермент вносился в реакторы дважды в процессе моделирования в концентрациях 2%; 3% и 4% по с.в. Наблюдалась прямая отрицательная зависимость между ростом концентрации препарата и временем разложения НЦ, коэффициент корреляции составил - **0,96**. Максимальный рост скорости наблюдался после повторного внесения фермента в реакторы, когда его концентрация в среде составляла 4%, 6% и 8% по с.в., а длительность полного разложения НЦ 28,8 суток; 24,4 суток; 20,2 суток, соответственно (рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость времени разложения НЦ от концентрации фермента.

Таким образом, в результате трех циклов ЖФФ был идентифицирован ферментный препарат, **увеличивающий скорость процесса деградации НЦ в разы**. Конкретные показатели роста определяются его концентрацией в среде.

**Первый цикл ТФФ** проводился в двух реакторах в течение 18 дней. В них помещался НЦСОСВ, раскисленный 1М раствором Ca(OH)<sub>2</sub> до рН = 7,4 - 8,0, со степенью влажности 66% - 74%, тщательно перемешанный с древесной щепой, выступающей в роли структурирующего материала в соотношении 1 : 1 по объему. В реакторы непрерывно подавался воздух со скоростью 20 л/час, процесс протекал при комнатной температуре. Полученные результаты первого цикла ТФФ представлены на рисунке 6 и в таблице 6.



**Рис. 6.** Результаты первого цикла твердофазной ферментации НЦСОСВ.

Результаты показывают, что процесс разложения НЦ при компостировании НЦСОСВ протекает с интенсивностью, близкой к показателям жидкофазного процесса. Полное разложение НЦ может достигаться за период длительностью в 40-55 суток.

**Таблица 6.** Кинетика разложения НЦ в первом цикле ТФФ

№ реактора	$k, \text{сут}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{сут}$
3	0,026	27,1
4	0,034	20,4

**Во втором цикле ТФФ** использовался осадок, прошедший предварительную жидкофазную ферментацию без стимулирующих добавок. Цель исследования состояла в оценке влияния ферментного препарата Celluclean Classic 400L на процессе разложения НЦ в компостируемом материале, предварительно отферментированном в жидкой среде. В осадок вносился препарат Celluclean Classic 400L в концентрации 1,0% по с.в. Испытания проводились в одном реакторе в течение 5 дней. В остальном обработка осадка проходила аналогично первому циклу ТФФ. Полученные результаты (табл. 7) свидетельствуют об интенсивном, скачкообразном росте скорости процесса разложения НЦ, время полного удаления взрывчатого материала из массы осадка после внесения препарата сократилось **до 13 дней**.

**Таблица 7.** Кинетика разложения НЦ во втором цикле ТФФ после внесения Celluclean Classic 400L (1% по с.в.)

Длительность, сут.	НЦ г/кг с.в.	Эффективность разложения, %	k, сут <sup>-1</sup>	t <sub>½</sub> , сут
0	233 ± 9			
5	137 ± 6	41,2	0,106	6,5

**Третий цикл ТФФ** проводился с целью оценки влияния ферментного препарата Celluclean Classic 400L на процесс разложения НЦ в массе компостируемого осадка, не прошедшего предварительную обработку в жидкой среде. В испытаниях использовался НЦСОСВ, нейтрализованный до pH = 7,4-8,0, смешанный со структурирующим материалом. Компостирование проводилось в трех реакторах, в течение семи дней. В реакторы однократно вносились добавки фермента в концентрациях – 2%, 3%, 4% по с.в. Полученные результаты (таблица 8) показали, что резкого стимулирования процесса деградаци НЦ не произошло. В то же время, прямая отрицательная зависимость между концентрацией фермента и временем разложения НЦ проявилась однозначно, так же, как и в третьем цикле ЖФФ. Так, при концентрациях фермента 2%, 3% и 4% по с.в. время полного разложения НЦ составило 60 дней, 44 дня и 34 дня, соответственно.

**Таблица 8.** Кинетика разложения НЦ во втором цикле ТФФ после внесения Celluclean Classic 400L (1% по с.в.)

Концентрация фермента, %		2	3	4
НЦ, г/кг с.в.	Исходная концентрация	402	413	393
	На 7 сутки	341	331	296
k, сут <sup>-1</sup>		0,023	0,031	0,041
t <sub>½</sub> , сут		29,8	22,1	17,0

Таким образом, полученные экспериментальные результаты лабораторного моделирования показали, что:

- аборигенные микроорганизмы, присутствующие в НЦСОСВ в условиях прудков-отстойников, способны осуществлять разложение НЦ при нейтральной реакции среды и присутствии кислорода в достаточных концентрациях;
- наиболее эффективно разложение НЦ происходит при последовательном проведении жидкофазной и твердофазной аэробной ферментации НЦСОСВ;
- добавка ферментных целлюлолитических препаратов типа **Celluclean Classic 400L** на второй, твердофазной стадии обработки материала резко повышает интенсивность разложения НЦ;

- при благоприятном сочетании технологических операций НЦСОСВ может быть очищен от включений НЦ в течение 30-50 суток;
- в процессе проведения технологической обработки НЦСОСВ необходимо контролировать ряд таких ключевых параметров среды как - рН, содержание кислорода, температура, содержание биогенных элементов.

### НОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

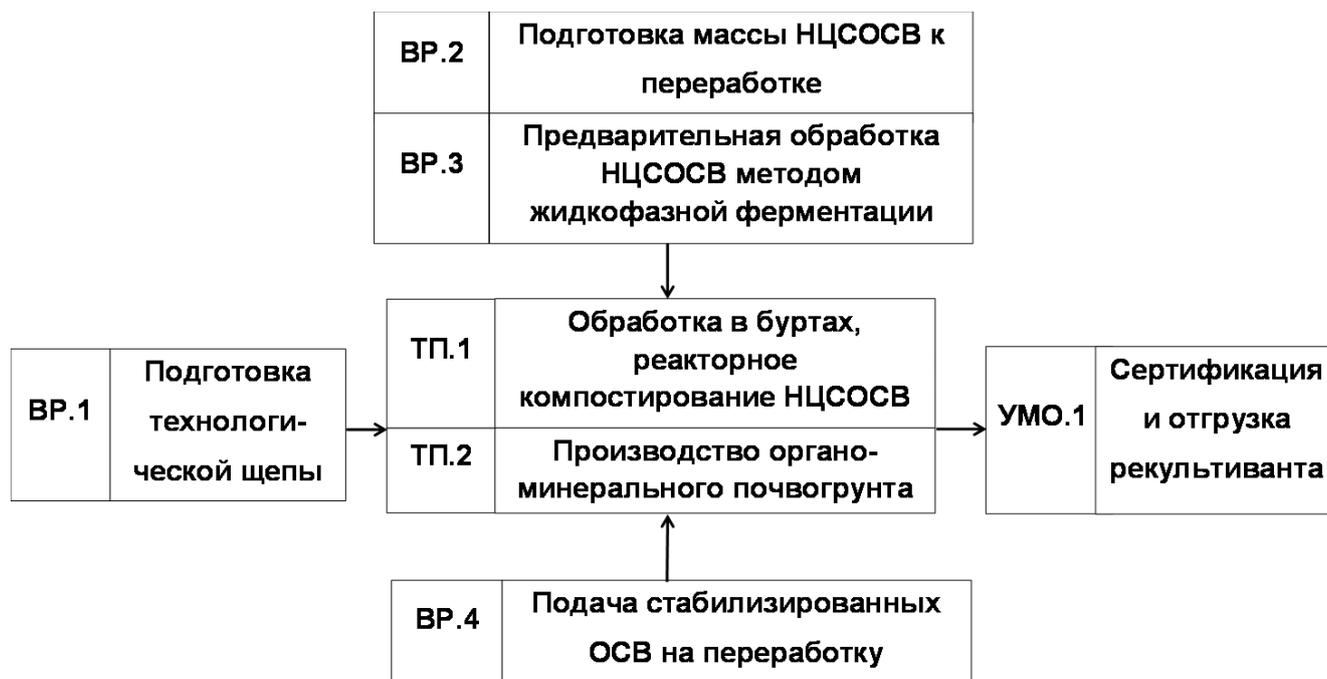
На основании результатов выполненных исследований, а также материалов комплексных инженерных изысканий был разработан технологический регламент (ТР) процесса аэробной переработки НЦСОСВ ФКП АХК с получением органо-минерального почвогрунта. ТР разрабатывался в формате, соответствующем ОСТ 64-02-003-2002 Минпромторга России.

#### *Технологическая схема производства*

Технологический регламент предусматривал создание временного производственного объекта в рамках реализации ликвидационных мероприятий на ФКП АХК, его основные характеристики представлены в таблице 9, а технологическая схема производства - на рисунке 7.

**Таблица 9.** Характеристики временного производства по переработке НЦСОСВ

Наименование производства	Комплекс аэробной переработки НЦСОСВ с получением ОМПГ
Год ввода в эксплуатацию	2014
Мощность производства	40 000 т/год – проектная
Количество технологических стадий	<p>Семь технологических стадий, включая следующие вспомогательные и основные технологические стадии (ТС):</p> <p><i>Вспомогательные</i></p> <p>ТС № 1 (ВР.1) – подготовка технологической щепы</p> <p>ТС № 2 (ВР.2) – подготовка массы НЦСОСВ к переработке</p> <p>ТС № 3 (ВР.3) – Жидкофазная ферментация НЦСОСВ</p> <p>ТС № 4 (ВР.4) – Подача ДО на переработку</p> <p><i>Основные</i></p> <p>ТС № 5(ТП.1) – Обработка в буртах. Реакторное компостирование</p> <p>ТС № 6 (ТП.2) – Производство ОМПГ</p> <p>ТС № 7 (УМО.1) – Контроль качества, отгрузка ОМПГ</p>
Метод производства	Аэробная механико-биологическая переработка НЦСОСВ
Организация разработчик ТР	ФКП АХК совместно с ЗАО «Фирма Геополис»



**Рис. 7.** Технологическая схема производства.

### ***Технологическая стадия № 2 (ВР.2)***

Масса НЦСОСВ, подлежащая переработке, была аккумулирована в технологическом прудке №3 под слоем воды, рН фиксировался на уровне 2,3, общий режим водоема – анаэробный, концентрации НЦ варьировали от 40% до более чем 65% по сухому веществу. Изменение текущих параметров среды до необходимых значений достигается путем реализации набора технологических операций, представленных ниже. Основная цель данной технологической стадии – создание условий, благоприятных для развития аэробного процесса разложения НЦ уже на этапе хранения материала в прудке №3, до его финальной технологической переработки в реакторах.

#### **ВР.2.1 Интенсивное перемешивание ОСВ в прудке № 3 с помощью понтонных экскаваторов**

Интенсивное перемешивание массы НЦСОСВ в объеме прудка проводится с целью его гомогенизации, равномерного распределения концентрации НЦ по всему водоему, выводу из анаэробного режима придонных отложений. Перемешивание проводится понтонными, плавающими экскаваторами, оборудованными специальным навесным инструментом - сеткой, обеспечивающим интенсивное перемешивание отложений. Используются два-три понтона, работающие ежедневно по 10 часов.

#### **ВР.2.2 Внесение известкового молочка в прудок № 3 параллельно с процессом перемешивания осадка**

Регулярно, в соответствии с графиком контроля технологического процесса, в утренние часы, проводится измерение рН среды по сети, включающей в себя 11 точек измерения. Измерения проводятся с помощью плавсредства, портативным компактным рН-метром модели РН-98103

производства компании Kelilong. На основании результатов измерений определяется реакция среды, принимается решение о целесообразности внесения извести-пушонки. Реагент вручную рассыпается по водной поверхности операторами понтонных экскаваторов.

#### BP.2.3 Многократное повторение операции BP.2.2 до достижения уровня pH = 8

Технологическая операция повторяется многократно до момента достижения уровня pH = 7-8.

В дальнейшем измерения данного показателя проводят реже – один раз в два-три дня. В соответствии с результатами измерений повторяют все манипуляции технологической операции BP.2.2.

#### BP.2.4 Контроль и поддержание pH = 7-8 в процессе предварительной обработки НЦСОСВ, повторение операции BP.2.2

В процессе предварительной обработки НЦСОСВ в прудке № 3 могут возникнуть резкие колебания pH, в связи с этим работа по его контролю и стабилизации должна проводиться последовательно в соответствии с содержанием операций BP.2.2 и BP.2.3.

### ***Технологическая стадия № 3 (BP.3)***

В связи с фиксированной, ограниченной производительностью комплекса реакторного компостирования НЦСОСВ, осадок длительное время находится на временном хранении в третьем прудке. С целью сокращения общего времени переработки проводится его жидкофазная аэробная предобработка в прудке. В результате – развиваются процессы аэробного распада НЦ и органического вещества, сокращается концентрация НЦ, в целом материал оказывается хорошо подготовленным к реакторной обработке, протекающей с повышенной эффективностью. Данная вспомогательная технологическая стадия включает ряд операций представленных ниже.

#### BP.3.1 Механическая аэрация НЦСОСВ в прудке №3 с использованием понтонных экскаваторов, оборудованных сетками и грязевыми мотопомпами

Механическая аэрация НЦСОСВ, начатая на предыдущей технологической стадии – в рамках операции BP.2.1, интенсифицируется, за счет использования дополнительных технических средств - грязевых мотопомп, установленных на понтонных экскаваторах. Мотопомпы по мере движения понтонов по технологическим маршрутам осуществляют отбор пульпы из прудка, подъем ее на высоту до 2 метров над поверхностью воды и затем сброс мелко распыленной пульпы обратно на водную поверхность. Данная схема воспроизводит стандартный технологический процесс – аэрации жидкости в непрерывной газовой фазе и обеспечивает поддержание концентраций растворенного кислорода в прудке № 3 на уровне насыщения при данной температуре.

Для оценки содержания кислорода регулярно, в утренние часы, проводится измерение концентраций по сети, включающей в себя 11 точек наблюдения.

Измерения проводятся с помощью плавсредства портативным, компактным оксиметром модели АМТ08 производства компании Sanxin. На основании результатов измерений определяются зоны с недостаточным содержанием кислорода, где аэрация интенсифицируется и удлиняется по времени.

### ВР 3.3 Извлечение НЦСОСВ из прудка. Предварительное обезвоживание осадка до влажности 70%. Подача осадка на площадку компостирования автотранспортом

Для проведения твердофазной ферментации (компостирования) из прудка извлекаются порции НЦСОСВ понтонными плавающими экскаваторами и выгружаются на бетонную площадку, расположенную выше уреза воды. На площадке материал выдерживается для первичного обезвоживания и снижения начального уровня влажности - 80% до 70% и ниже, в течение нескольких дней. Фактическая влажность осадка определяется путем измерения величины данного параметра портативным влагомером древесины игольчатого универсального марки MD7820 производитель SANPROMETER. После первичного обезвоживания материал вывозится на комплекс компостирования для дальнейшей технологической обработки.

#### ***Технологическая стадия № 5 (ТП.1)***

Реакторной переработке подвергается материал, прошедший жидкофазную ферментацию на стадии ВР.3 после выполнения операции ВР.4. Цель данной стадии - ***быстрое разложение остаточного количества нитроцеллюлозы до безопасных следовых концентраций на уровне не более 5% по сухому веществу и доведение влажности продукта до значений, не превышающих 50%***. Последовательность операций, формирующих данную стадию технологического процесса, представлена ниже.

#### ТП.1.1 Подготовка рабочей смеси из НЦСОСВ и щепы влажностью 50-55%. Добавление ферментного препарата

Рабочая смесь (РС) готовится путем перемешивания с помощью фронтального погрузчика или смесителя НЦСОСВ и технологической щепы. Доли внесения каждого вида материала определяются, исходя из фактической влажности, измеренной портативным прибором, и контрольного уровня данного параметра, составляющего 50-55%. Наиболее вероятные рабочие соотношения НЦСОСВ : щепа – 1 : 2 или 1 : 4.

Перед смешением компонентов РС измеряется рН НЦСОСВ и доводится до контрольного уровня – 7-8 единиц.

Готовая рабочая смесь укладывается в бурты на площадке компостирования вдоль ее периметра на удалении нескольких метров от линии реакторов. РС выдерживается в буртах в течение 10 дней, при достижении температуры массы не ниже 35° в материал вносится энзимный препарат ***Celluclean Classic 400L, в количестве 1 кг на 1 м<sup>3</sup> рабочей смеси***. Более точная доза внесения энзима определяется в процессе эксплуатации технологического

оборудования комплекса компостирования на основании наблюдаемых скоростей распада НЦ. Внесение препарата проводится вручную с использованием обычных садовых леек. В процессе дождевания масса перекапывается и перемешивается, с целью равномерного распределения ферментного раствора по всему объему материала.

Материал, находящийся в бурте, постоянно аэрируется до закладки в реактор с помощью фронтального погрузчика – один-два раза в день.

#### ТП.1.2 Подача рабочей смеси в реактор с помощью колесного погрузчика

Подача РС на компостирование производится с помощью колесного погрузчика через верхний шлюз реактора Envicont C-2000 и торцевой шлюз установки «БиоЭкоМодуль». Объем ковша погрузчика составляет 1 м<sup>3</sup>, расстояние от пункта подготовки рабочей смеси до контейнерных реакторов меняется от 33 до 47, в среднем составляет – 40 метров. Таким образом, для загрузки одного контейнера погрузчик должен совершить порядка 35 рейсов, при этом пробег составит 1,4 км.

#### ТП.1.3 Обработка (компостирование) рабочей смеси в реакторе

Эксплуатация модулей Envicont C-2000 и «БиоЭкоМодуль» проводится в соответствии с инструкцией поставщиков. Режим переработки материала термофильный - при температуре 52-54°С, обеспечивающий ускоренное разложение НЦ, принимается в качестве основного – штатного технологического режима.

#### ТП.1.4 Выгрузка компоста и подача его на пункт кондиционирования с помощью колесного погрузчика

Выгрузка реакторов производится с помощью встроенного в контейнер шнека, который выталкивает компост непосредственно на бетонное основание производственной площадки. Выгруженный материал с помощью колесного погрузчика вывозится на пункт кондиционирования компоста. Расстояние от реакторов до пункта кондиционирования компоста меняется от 16 до 72 метров и в среднем составляет 50 метров. При емкости ковша погрузчика 1 куб. м, количество рейсов для переброски продукции одного реактора составит – 23, а общий пробег, соответственно, 1150 метров.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В соответствии с разработанным технологическим регламентом в рамках реализации ликвидационных мероприятий на ФКП АХК был переработан объем НЦСОСВ, накопленный за время эксплуатации предприятия в количестве 40000 тонн.

В результате переработки НЦСОСВ ликвидирован источник возникновения чрезвычайной ситуации регионального масштаба, представлявший прямую угрозу для 30000 жителей города Алексин.

Переработка НЦСОСВ позволила получить порядка 20000 тонн органоминерального почво-грунта, который используется для рекультивации нарушенных земель в процессе реализации ликвидационных мероприятий.

Полученные результаты показывают, что разработанный технологический регламент носит универсальный характер и может, после определенной адаптации, использоваться при организации аналогичных работ на других объектах.

Список литературы:

1. Панкратов А.А., Черенков П.Г. // Материалы III Российской конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России». М.: Буки Веди, 2016. С. 36.
2. Гладченко М.А., Гайдамака С.Н., Мурыгина В.П., Лифшиц А.Б., Черенков П.Г. // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 6. С. 30.
3. Гладченко М.А., Rogozin A.D., Черенков П.Г., Мурыгина В.П., Гайдамака С.Н., Лифшиц А.Б. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 78.

---

## SCIENCE AND INDUSTRY: COLLABORATIVE EXPERIENCE IN SOLVING CHEMICAL SAFETY PROBLEMS

*A. A. Pankratov, P. G. Cherenkov, and A. B. Lifshits\**

Federal State Enterprise Aleksinsky Chemical Industrial Complex, Aleksin, Tula region,  
Russia

Received April 20, 2017

**Abstract** – In 2014-2015, the Aleksinsky Chemical Industrial Complex within the framework of the Federal Target Program “National System of Chemical and Biological Safety of the Russian Federation (2009-2014 years)”, with the support of the Ministry of Industry and Trade of Russia and the Government of the Tula Region, performed a series of works involving liquidation of ceased manufacturing divisions, utilization and decontamination of the hazardous substances accumulated there over many decades. The article presents the results obtained during the implementation of the program activities.

*Keywords:* chemical safety, explosive materials, nitrocellulose, sewage sludge.

## РАЗРАБОТКА КРИТЕРИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ОЦЕНКИ ИННОВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕЗУЛЬТАТОВ СОВРЕМЕННЫХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОГРАММ

*С. В. Проничкин<sup>2\*</sup>, И. П. Тихонов<sup>1</sup>, Н. А. Сахарова<sup>1</sup>, А. В. Роцин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Институт системного анализа, Москва, Россия, \*e-mail: pronichkin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

Предложен научно-методический подход к оценке инновационного потенциала результатов современных научно-технических программ (НТП), состоящий из двух этапов. На первом этапе группа специалистов-экспертов выделяет несколько обобщенных результатов НТП, среди которых, по мнению группы, содержится оптимальный. На втором этапе проводится многокритериальная комиссионная экспертиза выделенных результатов. Разработана критериальная модель выбора оптимальных результатов научно-технических программ. Использование исключительно вербальных оценок вариантов, а также обоснованность решающих правил выбора позволяет сделать вывод о целесообразности применения предлагаемых подходов для оценки инновационного потенциала результатов НТП.

**Ключевые слова:** научно-техническая программа, инновационный потенциал, критерии, экспертиза, принятие решений, критериальная модель.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные научно-технические программы (НТП) обеспечивают создание научной и научно-технической продукции и представляют собой совокупность научных и научно-технических проектов, объединенных общими целями и задачами, тематикой, сроками выполнения и механизмом финансирования. Государственные НТП являются важным средством реализации приоритетных направлений развития науки и техники путем концентрации научно-технического потенциала страны.

При практической реализации мероприятий НТП возникает большое количество результатов научно-технической деятельности. При этом не существует аналитической зависимости между количественными показателями, характеризующими результаты НТП, и качественными характеристиками, выбираемыми в качестве критерия оптимальности. Это связано с тем, что точные количественные расчеты инновационного потенциала результатов научных исследований и разработок плохо поддаются формализации и чрезвычайно трудоемки.

Основной задачей практической реализации результатов НТП является выбор оптимального варианта, т.е. такого результата, которому соответствует

экстремальное значение характеристик инновационного потенциала, принятых в качестве критерия качества. В настоящее время не разработана общепринятая методика оценки инновационного потенциала результатов научно-технической деятельности. Такая оценка должна осуществляться на предварительном этапе инвестиционного проектирования наукоемких проектов. Рассмотрим этот этап подробнее.

### **ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИННОВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕЗУЛЬТАТОВ НТП**

Предлагается осуществлять выбор оптимального варианта инвестиций в два этапа. На первом этапе группа специалистов-экспертов выделяет несколько результатов научно-технической деятельности, среди которых, по мнению группы, содержится оптимальный результат. На втором этапе проводится многокритериальная комиссионная экспертиза выделенных результатов. Такая экспертиза позволяет определить оптимальный вариант инвестиций, который принимается и используется на дальнейших этапах практической реализации. Из-за ограниченности ресурсов, экспертиза не может быть выполнена для всего множества результатов НТП.

Первый этап описанной методики является наименее формализованным. Исходное число результатов НТП обычно очень велико, поэтому ни один эксперт, какой бы высокой квалификацией он ни обладал, не в состоянии детально проанализировать все множество результатов. Поскольку на этом этапе инвестиционного проектирования характеристики инновационного потенциала неизвестны и, следовательно, не могут быть использованы в качестве основы для выбора «наилучшего» варианта, каждому эксперту приходится пользоваться собственным правилом выбора.

Правило выбора, интуитивно используемое экспертом, может быть основано либо на учете большого числа фактических данных, характеризующих результат, либо на стремлении выделить в качестве перспективных такие обобщенные результаты, которые содержат наилучшие отдельные результаты, с точки зрения заказчика НТП.

В первом случае возможна потеря вариантов с высокими показателями инновационного потенциала из-за того, что эксперты принимают во внимание различные наборы критериев и по-разному оценивают относительную важность каждого критерия. Во втором случае составление обобщенного результата из наилучших элементов, как правило, весьма затруднительно, поэтому эксперту приходится ослаблять требования к отдельным результатам. Вопрос, к каким элементам обобщенного результата следует ослаблять требования и в какой степени, решается каждым экспертом на основе его знаний и опыта.

Перечисленные недостатки первого этапа выбора оптимального результата НТП в значительной мере ослабляют эффективность инвестиционного проектирования. Несмотря на это, использование экспертных оценок при выборе оптимального результата НТП, обуславливаемое отсутствием объективной информации, необходимой для принятия обоснованных решений, является весьма целесообразным, а возможно, и

единственным способом решения задачи. Специалисты-эксперты научно-исследовательских, образовательных и промышленных организаций имеют большой практический опыт, использование которого может значительно сократить время и стоимость оценки инновационного потенциала результатов НТП. Однако получение обоснованных решений требует четкой постановки задачи, формализации процессов сбора и обработки экспертных оценок и использования научно-обоснованных методов принятия решений. Для устранения указанных недостатков первого этапа проектирования были разработаны критерии, позволяющие дать предварительную оценку инновационного потенциала результатов НТП [1, 2]. Выбор критериев осуществляли, руководствуясь концепцией НТП и проблемами, которые, по мнению соответствующих федеральных органов исполнительной власти, должны решаться программными методами.

Выбор критериев для оценки и принятия решений обусловлен следующими особенностями решаемых в рамках НТП проблем:

- важность проблемы;
- невозможность комплексного решения проблемы в приемлемые сроки в связи с использованием существующего рыночного механизма и необходимостью государственной поддержки его решения;
- фундаментальная новизна и высокая эффективность технических, организационных и других мер, необходимых для широкомасштабного распространения прогрессивных научно-технических достижений и повышения на этой основе эффективности общественного производства;
- необходимость координации межотраслевых связей технологически смежных отраслей для решения этой проблемы.

Многокритериальный отбор перспективных результатов НТП осуществлялся с учетом социально-экономических приоритетов, направлений структурной, научно-технической и инновационной политики, национальных потребностей и необходимых финансовых ресурсов, готовности технологической базы, а также масштабируемости результатов.

Общее число результатов НТП, которые могут быть проанализированы таким способом, не превышает нескольких десятков. Из-за этого не удается провести анализ всех результатов НТП, а исходное подмножество обобщенных результатов по-прежнему приходится выделять группе высококвалифицированных экспертов.

Задача формирования обобщенных результатов НТП, в общем виде может быть сформулирована следующим образом: выделить из всего множества результатов реализованных мероприятий НТП некоторое число вариантов, наиболее предпочтительных в указанном выше смысле.

Следовательно, на первом этапе задачи оценки инновационного потенциала не требуется полностью упорядочить множество допустимых вариантов, а достаточно найти множество «наиболее предпочтительных» вариантов (множество Парето) [3].

### ФОРМИРОВАНИЕ ОБОБЩЕННОГО РЕЗУЛЬТАТА НТП

На втором этапе задача оценки инновационного потенциала требует существенных уточнений. Понятие «наиболее предпочтительный», уточняемое в дальнейшем, подразумевает наличие не единственного количественного критерия, используемого при оценке варианта, а совокупности критериев. Каждый из обобщенных результатов должен быть оценен по всем критериям, и на основании этих оценок должно приниматься решение об отбрасывании варианта или о необходимости его дальнейшего внедрения. Следовательно, задача выбора оптимального результата НТП включает разработку полного перечня критериев, которые должны учитываться при оценке каждого варианта, а также шкал оценок по каждому критерию, процедуру оценки и процедуру выбора из исходного множества подмножества наиболее предпочтительных вариантов. Такая совокупность операций представляет собой критериальную модель инновационного потенциала результатов НТП.

При использовании такой модели с каждым результатом НТП сопоставляется  $n$ -мерный вектор оценок  $(X_1, X_2, \dots, X_n)$ , где элемент  $X_i$  - оценка варианта по  $i$ -му критерию. Это дает возможность систематизированного и формального сравнения различных вариантов и строгого определения понятия «вариант  $A_i$  предпочтительнее варианта  $A_j$ » и «подмножество наиболее предпочтительных (рациональных) вариантов». При этом возникают задачи двух видов: чисто алгоритмические, связанные с определением множества Парето, и менее формальные, связанные с заданием отношений предпочтения на множестве вариантов.

Исследование поставленной задачи позволило выделить и решить следующие частные подзадачи:

1. Разработать способ представления и обобщения результатов, удобный для осуществления перебора всех исходных результатов мероприятий НТП.
2. Разработать полный набор критериев, которые должны учитываться при оценке каждого варианта, а также шкалы оценок по каждому критерию и процедуры оценки.
3. Построить формальную процедуру, позволяющую выделить из исходного множества результатов НТП «подмножество наиболее предпочтительных вариантов для инвестиций».

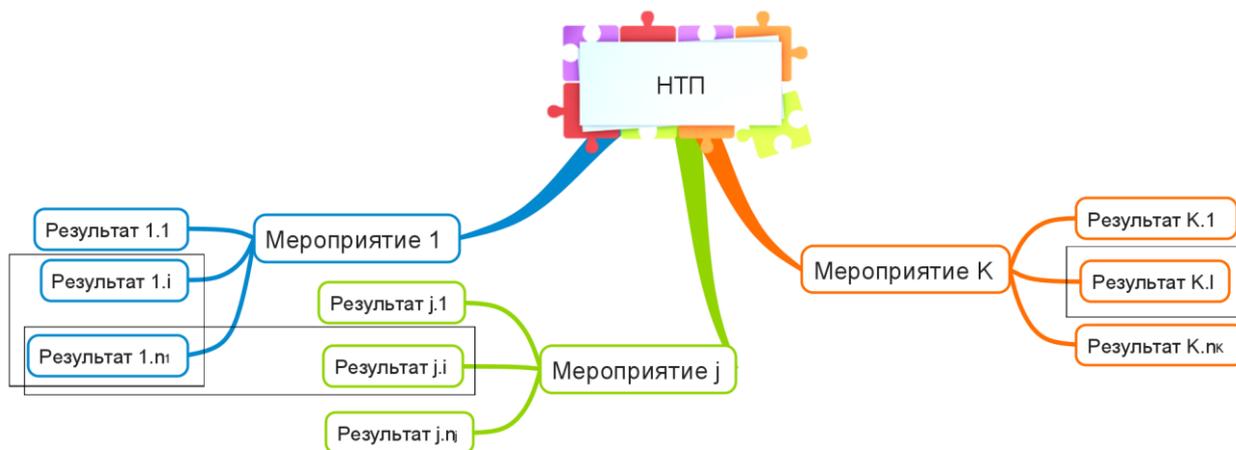
Успешное решение этих частных задач дало возможность создать методику, формализующую первый этап выбора оптимального результата НТП.

Первые две задачи являются подготовительными для решения третьей, которую можно рассматривать как одну из постановок задач теории принятия решений, а именно, многокритериальную задачу принятия решений в условиях определенности [4].

Анализ первой задачи показывает, что в любой научно-технической программе можно выделить цели, задачи и мероприятия по приоритетным направлениям, каждое приоритетное направление подразделяется на подгруппы работ – научно-исследовательские работы (НИР), опытно-конструкторские работы (ОКР), государственные капитальные вложения (ГКВ), прочие нужды (Прочие работы). Для каждого конкретного мероприятия должны быть

получены научно-технические результаты.

Все возможные результаты НТП могут быть представлены в виде конечного множества деревьев вариантов. На рисунке 1 представлена концептуальная схема формирования обобщенных результатов НТП из исходного множества деревьев вариантов.



**Рис. 1.** Концептуальная схема формирования обобщенного результата НТП.

Деревья представляют собой горизонтальные ряды вершин. Каждый ряд соответствует определенному уровню, а его вершины - элементам данного уровня. Каждый обобщенный результат НТП представляется конечными вершинами деревьев, т.е. последовательностью элементов, выбираемых таким образом, что в каждую ветвь входит один и только один элемент каждого уровня. Представление множества допустимых вариантов в виде множества деревьев возможно для любых видов НИОКР. Возможные сочетания отдельных результатов НТП различных уровней могут быть удобно представлены в табличном виде.

Описанная форма представления результатов НТП в виде множества деревьев наглядна и позволяет не запоминать все исходное множество, а достаточно просто и быстро формировать любой его обобщенный вариант. Сравнение оценок вариантов при таком способе их представления также производится достаточно быстро.

### КРИТЕРИАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ИННОВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕЗУЛЬТАТОВ НТП

Для каждого обобщенного результата НТП был сформулирован набор критериев, по которым может быть оценен любой элемент соответствующего уровня деревьев вариантов. Набор критериев, по которым оцениваются варианты инвестиций в наукоемкие проекты, представляет собой пять различных критериев, имеющих качественный характер.

1. Востребованность результата НТП.
2. Стадия производства результата НТП.
3. Компетентность внедренческой организации.
4. Длительность окупаемости расходов на разработку конечного продукта.

## 5. Актуальность конечного продукта на рынке товаров и услуг.

Разработка способа представления альтернативных вариантов исходного множества результатов НТП, формирование набора критериев, разработка оценочных шкал и процедуры оценки вариантов позволили перейти от интуитивного выделения «наилучших» вариантов, основанного только на индивидуальном опыте специалистов-экспертов, к формализованному анализу оценок каждого варианта и выделению «подмножества наиболее предпочтительных вариантов».

При выделении подмножества «наиболее предпочтительных вариантов» учитываются данные об относительной важности критериев и оценок по этим критериям. На основании этой информации задается бинарное отношение предпочтения на исходном множестве допустимых вариантов, точно определяющее понятие «более предпочтительный вариант».

Отношение предпочтения  $R$  определяется следующим естественным образом: вариант  $A_i$  предпочтительнее, чем вариант  $A_j$  (т. е.  $A_i R A_j$ ), тогда и только тогда, когда хотя бы по одному критерию вариант  $A_i$  имеет оценку лучше, чем  $A_j$ , а по остальным - не хуже. Два варианта  $A_i$  и  $A_j$  являются несравнимыми ( $A_i \sim A_j$ ), если по некоторым критериям более высокие оценки имеет один вариант, а по остальным - другой.

Множество допустимых вариантов частично упорядочено отношением  $R$ . Следовательно, все несравнимые варианты, не имеющие более предпочтительных, т.е. максимальные элементы исходного множества, образуют подмножество наиболее предпочтительных.

При большом количестве вариантов исходного множества подмножество наиболее предпочтительных элементов, полученное с помощью отношения  $R$ , также содержит слишком много элементов. Это приводит к необходимости формирования совокупности отношений, последовательное применение которых позволит выделить подмножество, содержащее количество вариантов, близкое к требуемому.

Анализ критериев показал, что оценки по различным критериям не в одинаковой степени влияют на общую оценку инновационного потенциала обобщенного результата НТП. Из двух критериев более важным следует считать тот, ухудшение оценки по которому на одну градацию шкалы менее желательно с точки зрения экспертов.

Оказалось, что критерии могут быть распределены по группам, каждая из которых содержит одинаково важные критерии, а сами группы могут быть упорядочены (проранжированы) в соответствии с важностью включенных в них критериев.

Упорядочение критериев позволило привести шкалы критериев внутри группы к единой порядковой шкале, имеющей 3 оценки  $q_1$ ,  $q_2$  и  $q_3$ , и ввести следующее отношение предпочтения  $R_1$ :  $A_i R_1 A_j$  тогда и только тогда, когда вариант  $A_i$  имеет хотя бы по одной группе критериев больше более предпочтительных оценок, чем вариант  $A_j$ , а по остальным группам не уступает ему. Варианты  $A_i$  и  $A_j$  эквивалентны, т.е.  $A_i \sim A_j$ , если по каждой группе критериев они имеют равные количества одинаковых оценок. Варианты  $A_i$  и  $A_j$

являются несравнимыми, если ни один из них не является доминирующим и если они не эквивалентны.

Рассмотренная критериальная модель выбора оптимальных результатов НТП может быть представлена в виде блок-схемы, изображенной на рисунке 2.

Операции, выполняемые в блоках 2 и 3 (рис. 2), проводятся один раз. Алгоритмическая часть остальных блоков не зависит от вида полученных результатов НТП.

Для каждого мероприятия НТП осуществляется сбор исходной информации, связанной с формированием обобщенных результатов; с заданием связей между результатами различных уровней; с их оценкой по соответствующим критериям и с построением необходимых таблиц, позволяющих провести экспертизу обобщенных результатов по набору критериев.



**Рис. 2.** Схема критериальной модели выбора оптимальных результатов НТП.

Экспертиза научно-технических результатов должна основываться на следующих принципах [5, 6]:

- научной обоснованности экспертных оценок, их ориентации на мировой уровень развития науки и техники, норм, правил и требований государственных стандартов;
- независимости и правовой защищенности участников экспертизы, их

компетентности и заинтересованности в качественном и своевременном выполнении экспертной оценки;

- системности организации экспертизы, единстве ее нормативно-методологического обеспечения;

- сохранения конфиденциальности информации, государственной, служебной и коммерческой тайны в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации.

Субъектами экспертизы являются физические лица, привлекаемые в качестве экспертов к проведению экспертизы из числа специалистов, которые работают в ведущих учреждениях Российской академии наук, высших учебных заведениях, отраслевых предприятиях и организациях, имеют высокую квалификацию и значительный опыт работы. Эксперты – авторы экспертных заключений пользуются в своей деятельности правами, предоставленными им действующим законодательством Российской Федерации.

Все участники экспертизы обязаны препятствовать несанкционированному использованию материалов экспертизы, передаче материалов экспертизы третьим лицам, разглашению конфиденциальной информации и сведений, составляющих государственную и коммерческую тайну.

Процедура экспертизы научно-технических результатов, полученных в ходе выполнения мероприятий НТП, предусматривает индивидуальную работу экспертов по многокритериальной оценке результатов выполнения проектов, анализ итогов экспертизы по различным критериям с учетом их направленности на решение основных задач программы.

Эксперт изучает объект экспертизы, оценивает полученный научно-технический результат по критериям, приведенным в экспертной анкете. Результатом экспертизы является многокритериальная экспертная оценка научно-технического результата.

Анализ итогов экспертизы и формирование обобщенного экспертного заключения проводятся специальной группой экспертов.

Отбор экспертов – достаточно сложная задача, результат которой в значительной мере определяет эффективность экспертизы, адекватность используемого метода сбора и обработки суждений экспертов и в конечном итоге корректность принимаемых на базе экспертных заключений решений [7, 8]. Выбор экспертов предполагает ясное понимание ими критериев оценки результатов программы и цели экспертизы.

Отбор экспертов – трудно формализуемая задача. Определенную помощь в этом процессе может оказать сопоставление индивидуальных качеств кандидатов в эксперты критериям, которым должен обладать, по мнению психологов и специалистов по проведению экспертиз, идеальный эксперт [9, 10]. Это следующие личностные характеристики:

- креативность – способность творчески решать задачи, методы решения которых полностью или частично неизвестны;

- эвристичность – способность предвидеть возникновение или наличие не очевидных заранее проблем;

- интуиция – способность делать заключения об исследуемом объекте без осознания пути движения мысли к этому заключению;
- предикаторность – способность предсказывать, предчувствовать будущее состояние исследуемого объекта;
- независимость – способность противопоставлять предубеждениям и массовому мнению свою точку зрения;
- всесторонность – способность видеть проблему с различных точек зрения.

Важными требованиями к экспертам являются также уровень их компетентности и грамотности в конкретно обозначенной области.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При практической реализации мероприятий научно-технических программ возникает большое количество результатов научно-технической деятельности. При этом не существует аналитической зависимости между количественными показателями, характеризующими результаты программ, и качественными характеристиками, выбираемыми в качестве критерия оптимальности. В работе предложен научно-методический подход к оценке инновационного потенциала результатов современных научно-технических программ, который включает два этапа. На первом этапе группа специалистов-экспертов выделяет несколько обобщенных результатов НТП, среди которых, по мнению группы, содержится оптимальный. На втором этапе для выделенных результатов проводится многокритериальная комиссионная экспертиза. Разработана критериальная модель выбора оптимальных результатов научно-технических программ.

Использование исключительно вербальных оценок вариантов, а также обоснованность решающих правил выбора результатов НТП позволяет сделать вывод о целесообразности применения предлагаемых подходов для выбора рациональных результатов НТП, обладающих максимальным инновационным потенциалом, что позволит повысить обоснованность решений и уменьшить объем проектно-инвестиционных работ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-06-00335а.*

Список литературы:

1. Роцин А.В., Тихонов И.П., Проничкин С.В. // Экономический анализ: теория и практика. 2013. № 21(324). С. 10.
2. Проничкин С.В., Тихонов И.П. // Модели и методы инновационной экономики. Сборник научных трудов под ред. К.А. Багриновского и Е.Ю. Хрусталева. Вып.7. М.: ЦЭМИ РАН, МАОН, 2015. С. 106.
3. Проничкин С.В. // Экономический анализ: теория и практика. 2013. № 38(341). С. 21.
4. Ларичев О.И. Вербальный анализ решений. М.: Наука, 2006. 268 с.
5. Хрусталев Е.Ю., Ильменская Е.М. // Аудит и финансовый анализ. 2012. № 2. С. 158.
6. Цыганов С.А., Рудцкая Е.Р., Хрусталев Е.Ю. // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2012. № 11. С. 2.

7. *Проничкин С.В.* // Материалы международной научно-практической конференции «Международные стандарты, аккредитация и сертификация технического образования и инженерной профессии». М: Изд. Дом «МИСиС», 2010. С. 77.
8. *Проничкин С.В., Бальшиев А.В., Тихонов И.П.* // Модели и методы инновационной экономики. Сборник научных трудов под ред. Е.Ю. Хрусталева. Вып.9. М.: ЦЭМИ РАН, МАОН, 2016. С. 115.
9. *Boucher X., Bonour E., Grabot B.* // *Computers in Industry*. 2007. V. 58. P. 98.
10. *Peters L., Zelewski S.* // *Management Research News*. 2007. V. 30(2). P. 84.

---

## DEVELOPMENT OF CRITERIAL MODEL FOR EVALUATION OF INNOVATIVE POTENTIAL OF RESULTS OF MODERN SCIENTIFIC AND TECHNICAL PROGRAMS

*S. V. Pronichkin<sup>2\*</sup>, I. P. Tikhonov<sup>1</sup>, N. A. Sakharova<sup>1</sup>, and A. V. Roshchin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Federal Research Center “Computer Science and Control”,

Institute for Systems Analysis of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

\*e-mail: pronichkin@mail.ru

Received April 20, 2017

**Abstract** – The paper suggests a scientific-methodological approach to assessing the innovative potential of results of modern scientific and technical programs (STP), the approach involves two stages. At the first stage, a group of experts identifies a set of several generalized results of STP comprising a result which is considered to be optimal in the eyes of the experts. At the second stage, a multicriteria commission expertise is conducted for the selected results. A criterial model for the selection of optimal results of scientific and technical programs is developed. The use of exclusively verbal evaluation of options, as well as the validity of the decision-making rules of choice, makes it possible to draw a conclusion about the advisability of applying the proposed approaches for assessing the innovative potential of STP results.

*Keywords:* scientific and technical program, innovative potential, criteria, expertise, decision-making, criterial model.

## ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В РОССИИ В РАМКАХ ВНЕДРЕНИЯ РЕКОМЕНДАЦИЙ ООН-СГС. ОТЛИЧИЯ И НАЦИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

*Е. Н. Виноградова<sup>1\*</sup>, А. Л. Ляшик<sup>1</sup>, О. А. Решетарь<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий», Москва, Россия,

\*e-mail: e.starikova@vniismt.ru

<sup>2</sup>Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 апреля 2017 г.

Согласно Рекомендациям ООН-СГС, информация, содержащаяся в Паспорте безопасности (ПБ) химической продукции, должна служить базовым источником, на котором строится система регулирования и контроля опасных химических веществ. Однако уже сегодня мировое сообщество столкнулось с проблемой недостоверных или неполных сведений в документах, сопровождающих химическую продукцию, среди которых наибольший диссонанс вызывают ПБ. В статье приведены сведения о ПБ химической продукции в РФ, который полностью соответствует международным требованиям, но в то же время имеет ряд национальных особенностей. Кроме того, в статье описаны источники информации, используемые для составления ПБ, приведены аргументы в пользу необходимости проверки достоверности сведений в ПБ и наличия Регистра ПБ. Сформулированы цели использования ПБ химической продукции в РФ.

*Ключевые слова:* система классификации опасности и предупредительной маркировки химической продукции (СГС), паспорт безопасности, паспорт безопасности химической продукции РФ, безопасное обращение химической продукции, информирование об опасности, химическая безопасность.

### ВВЕДЕНИЕ

Химические вещества и химическая продукция – это часть нашей повседневной жизни. Практически все промышленные товары, которые мы используем в быту, изготовлены с использованием химических веществ, которые могут представлять опасность при несоблюдении правил обращения с ними.

В течение многих лет рядом стран и организаций разрабатывались законы и правила по регулированию химических веществ и химической продукции. В данном процессе значительную роль играет информирование об опасных свойствах веществ, обусловленных физико-химическими факторами, их действием на организм человека и объекты окружающей среды.

До 2003 г. информирование об опасных свойствах веществ было достаточно разрозненным: у каждой страны были собственные требования, часть стран не могла позволить себе разработку концепции и требований к

доступу общественности к информации. Это могло привести к искажению сведений, поступающих к конечному потребителю.

В 1992 г. на Конференции ООН по окружающей среде и развитию, проходившей в Рио-де-Жанейро, была принята «Повестка дня на XXI век», пункт 19.27 которой говорит о необходимости согласования требований к информированию: «К 2000 году, по возможности, следует создать согласованную на международном уровне классификацию опасностей и совместимую систему маркировки, включающую материалы с данными о безопасности и понятные обозначения» [1].

В 2002 г. Комитетом экспертов ООН по перевозке опасных грузов была утверждена Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и предупредительной маркировки химической продукции (СГС), первая редакция которой была опубликована в 2003 г. С того времени СГС переиздается каждые два года с учетом поправок, которые принимает ООН.

СГС включает в себя следующие элементы:

а) согласованные критерии классификации опасности веществ и их смесей в зависимости от их опасности для здоровья человека и окружающей среды, а также опасностей, обусловленных их физико-химическими свойствами;

б) согласованные элементы системы информирования, включающие требования к маркировке и Паспортам безопасности химической продукции (ПБ) [2].

В различных странах СГС применяют через призму национального законодательства. В России СГС внедрена через серию межгосударственных стандартов: критерии классификации опасности веществ и смесей описаны в ГОСТ 32419-2013 [3], ГОСТ 32423-2013 [4], ГОСТ 32424-2013 [5] и ГОСТ 32425-2013 [6]; требования к элементам информирования – маркировке и ПБ – изложены в ГОСТ 31340-2013 [7] и ГОСТ 30333-2007 [8].

### **ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

Одним из элементов информирования о степени опасности химической продукции является ПБ (в данной статье сокращение ПБ относится к паспорту безопасности химической продукции). Его главная цель – обеспечить потребителя информацией о безопасности промышленного применения, хранения, транспортирования и утилизации (ликвидации) химической продукции, а также о ее использовании в бытовых целях.

ПБ сопровождает продукцию на всех этапах ее жизненного цикла. Согласно стандарту по оценке жизненного цикла (ГОСТ Р ИСО 14040-99), «жизненный цикл» – это последовательные или взаимосвязанные стадии производственной системы, начиная от приобретения сырья или разработки природных ресурсов до ликвидации продукции (т.е. «от колыбели до могилы») [9]. ПБ описывает обращение с продукцией на всех этапах ее жизненного цикла, тем самым обеспечивая надлежащее с ней обращение, а также снижение рисков для здоровья человека и объектов окружающей среды.

ПБ актуален для многих типов пользователей или, как заявлено в СГС, для многих «целевых групп», при этом для различных «групп» востребованы различные информационные разделы ПБ. Сведения в ПБ могут быть интересны муниципальным органам власти, аварийно-спасательным службам, природоохранным органам, таможенным службам, производителям и потребителям химической продукции, сотрудникам предприятий, транспортным компаниям.

Согласно СГС, информация в ПБ позволяет производителю:

1) разрабатывать активную программу мер по защите персонала, включая подготовку, которая носит конкретный характер для данных производственных условий;

2) рассматривать вопрос о принятии мер, которые могут потребоваться для защиты окружающей среды [2].

В соответствии с ГОСТ 30333-2007 [8], ПБ РФ полностью соответствует требованиям СГС. В то же время, ПБ в России имеет свои национальные отличительные особенности, а именно: титульный лист, список используемой литературы со ссылками на соответствующие источники информации по тексту ПБ. При этом основным отличием является регистрация паспортов безопасности, обращающихся на территории страны.

В соответствии с СГС, в ПБ должно содержаться краткое резюме/заключение с обобщением приведенных в нем данных, предназначенное для того, чтобы облегчить для неспециалистов в рассматриваемой области идентификацию каждой из опасностей вещества/смеси [2]. В качестве такого резюме в ПБ РФ выступает титульный лист (рис. 1).

**ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ**

Внесен в Регистр  
РПБ № 1 2 3 4 5 6 7 8 - 2 0 - 4 5 0 0 0 от «14» февраля 2017 г.  
Действителен до «14» февраля 2020 г.

Ассоциация «Некоммерческое партнерство  
«Координационно-информационный центр государств-участников СНГ  
по сближению регуляторных практик»  
Заместитель директора: *И.П. Сидоров*

**НАИМЕНОВАНИЕ**  
техническое (по ИД) **Фенол синтетический технический**  
химическое (по ИУПАС) **Гидроксибензол**  
торговое **Фенол синтетический технический марок А, Б и В**  
синонимы **Оксибензол, карболовая кислота**

Код ОКПД 2 **2 0 . 1 4 . 2 4 . 1 1 2** Код ТН ВЭД **2 9 0 7 1 1 0 0 0 0**

Условное обозначение и наименование нормативного, технического или информационного документа на продукцию (ГОСТ, ТУ, ОСТ, СТО, (M)SDS)  
**ГОСТ 23519-93 Фенол синтетический технический. Технические условия**

**ХАРАКТЕРИСТИКА ОПАСНОСТИ**

Сигнальное слово **ОПАСНО**  
Краткая (словесная): Высокоопасна по степени воздействия на организм продукция в соответствии с ГОСТ 12.1.007. Токсично при вдыхании и попадании на кожу. Вредно при проглатывании. Вызывает необратимые последствия при попадании в глаза и на кожу, проникает через неповрежденную кожу. Может вызывать генетические дефекты, нарушать функции внутренних органов при длительном воздействии. Загрязняет объекты окружающей среды.  
Подробная: в 16-ти прилагаемых разделах Паспорта безопасности.

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	ПДК р-л, мг/м³	Класс опасности	№ CAS	№ EC
Гидроксибензол	1/0,3	2	108-95-2	203-632-7

ЗАЯВИТЕЛЬ **ООО «Сказка»** (наименование организации) Место (города)  
Тип заявителя **производитель, поставщик, продавец, экспортер, импортер** (без указания зачеркнутой)  
Код ОКПО **1 2 3 4 5 6 7 8** Телефон экстренной связи **(123) 345-678-9012**  
Руководитель организации-заявитель *И.П. Сидоров* (расшифровка)

Рис. 1. Пример титульного листа ПБ химической продукции РФ.

Титульный лист ПБ позволяет оценить опасные свойства продукции в целом, и потребитель, который впервые сталкивается с продукцией, будет ознакомлен с ними в первую очередь. Титульный лист представляет собой установленную форму набора полей, которые содержат информацию обо всех основных идентификаторах продукции (наименование продукции, нормативный документ, код ОКПД-2, ТН ВЭД, номера CAS и ЕС основных опасных компонентов), идентификаторах организации-заявителя (наименование организации, код ОКПО, подпись руководителя и печать организации) и идентификаторах ПБ (его регистрационный номер и срок действия). Кроме того, титульный лист ПБ содержит краткую характеристику опасности, в которой отражены сведения об основных опасных проявлениях воздействия продукции на организм человека и объекты окружающей среды, а также сведения о физико-химической опасности продукции. Следует отметить, что сведения о краткой характеристике опасности должны быть доступны пользователю любого уровня подготовки, что также соответствует требованиям СГС [2].

Титульный лист, как было указано ранее, содержит отметку о регистрации – регистрационный номер ПБ и его срок действия. Наличие регистрации является основной отличительной особенностью ПБ в России.

Регистрация ПБ закреплена межгосударственным стандартом ГОСТ 30333-2007 [8], ПБ подлежит перерегистрации по истечении периода действия. Каждый ПБ, представленный на регистрацию, проходит процедуру тщательной проверки, в ходе которой осуществляются:

- проверка ПБ на соответствие национальным и международным требованиям;
- выявление недочетов в классификации и маркировке химической продукции, а также описании ее опасных свойств;
- проверка актуальности информационных источников;
- проверка данных, содержащихся в ПБ, на соответствие данным нормативной, технической или информационной документации.

По результатам проверки заявитель получает информационное письмо, которое может содержать в том числе:

- указание на особенности паспортизируемой продукции;
- рекомендации по составлению классификации и предупредительной маркировки продукции;
- рекомендации, касающиеся приоритизации данных;
- рекомендации по корректному предоставлению состава продукции и описанию ее основных опасных свойств;
- рекомендации по составлению транспортной маркировки;
- указание на наличие изменений в законодательстве РФ в соответствующей области;
- указание компетентных источников данных;
- оповещение заявителя о необходимости проведения дополнительных лабораторных испытаний и т.д.

В настоящее время деятельность по проверке и регистрации ПБ, а также по ведению Регистра ПБ проводит Ассоциация «Некоммерческое партнерство Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик» (Ассоциация «НП КИЦ СНГ»).

В соответствии с ГОСТ 30333-2007 [8] ответственность за достоверность данных в ПБ несет производитель и/или лицо, поставляющее продукцию на рынок.

Вопрос о достоверности данных, представленных в ПБ, существовал с момента основания Регистра ПБ. С 1994 г., когда по инициативе Госстандарта, Минтруда, МЧС, МВД и Госгортехнадзора был введен в действие ГОСТ Р 50587-93 [10], установились основные требования к ПБ и на государственном уровне была утверждена проверка регистрируемых ПБ. На основании такой проверки специалисты регистрирующей организации делают вывод о том, возможно ли внести ПБ в Регистр в представленном заявителем виде, или же данных недостаточно, и он требует доработки.

Процесс регистрации ПБ проходит в три основных этапа:

- оценка сведений в титульном листе и тексте ПБ на соответствие существующим национальному и международному законодательствам;
- внесение ПБ в Регистр;
- выдача заявителю титульного листа ПБ с внесенными уникальными регистрационными реквизитами.

Комплект документов, который предоставляет заявитель, в том числе последняя редакция титульного листа и текста ПБ, хранятся в архиве Регистра ПБ. В случае, если у той или иной организации возникают спорные вопросы, связанные с достоверностью ПБ или разнящимися сведениями в ПБ с одними и теми же регистрационными реквизитами, заинтересованные организации могут обратиться с официальным запросом в регистрирующую организацию, и им будет представлен разъясняющий ответ о достоверности ПБ и сведений в нем.

Многолетний опыт проверки ПБ показывает, что далеко не все заявители предоставляют достоверные данные о своей продукции в ПБ. Причины указания некорректной информации могут быть следующие:

- отсутствие информированности о наличии компетентных источников, а также порядке анализа данных;
- отсутствие навыков классификации опасности и маркировки в соответствии с национальными и международными требованиями;
- нежелание предоставлять корректную информацию об опасных свойствах продукции с целью повышения объема продаж и конкурентоспособности продукции;
- увеличение количества посреднических организаций, предоставляющих услуги по разработке и регистрации ПБ, но не имеющих достаточной для этого компетенции.

Предоставление заявителями некорректной информации усложняет процесс регистрации ПБ и увеличивает сроки проверки. В некоторых случаях в результате проверки происходит выявление несоответствия данных ПБ

нормативным или техническим документам на продукцию, поэтому проверка проводится несколько раз, до момента полного устранения замечаний.

Кроме документов на продукцию, для проверки ПБ используют также существующую законодательную и нормативную базу, в которую входят федеральные законы, межгосударственные и национальные стандарты, в том числе те стандарты, через которые внедрена в Российское законодательство СГС, сборники гигиенических нормативов содержания вредных веществ в объектах окружающей среды, санитарные правила и нормы, правила перевозок опасных грузов (как Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов, так и отраслевые правила для каждого из видов транспорта).

### **ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ СОСТАВЛЕНИЯ ПБ**

Источники информации для составления ПБ можно разделить на источники в электронном формате и источники на бумажных носителях. Источники в электронном формате – это всевозможные электронные справочники и базы данных в сети Интернет. В качестве источников на бумажных носителях выступают различные национальные справочники, сборники нормативов, стандарты, правила и другие общедоступные изданные ресурсы. Учитывая большой объем сведений, с которым сталкивается составитель ПБ при изучении того или иного вещества, возникает вопрос о приоритетах, которые необходимо расставлять, особенно, в спорных и сложных случаях.

При составлении ПБ в первую очередь необходимо ориентироваться на результаты экспериментальных данных по продукции в целом: протоколы испытаний, научные отчеты и экспертные заключения, выданные аккредитованными лабораториями и компетентными органами, имеющими право на выдачу соответствующих заключений (Центр гигиены имени Эрисмана, Институт почвоведения МГУ, ВНИИ Агрохимии имени Прянишникова, ФБУЗ РПОХБВ Роспотребнадзора и другие). Данные источники наиболее ценны, если они содержат сведения о токсичности, раздражающем действии, экологической токсичности или сведения о физико-химических свойствах продукции в целом.

При отсутствии испытаний продукции необходимо ориентироваться на общедоступные сведения о веществах, входящих в состав продукции – бумажные и электронные справочники и базы данных. Национальные источники данных – это стандарты, сборники нормативов, правил, а также справочники по токсикологии, пожароопасности, средствам защиты и другие. Национальные базы данных – это информационные карты РПОХБВ, частично отображенные в системе АРИПС, Карты химической безопасности Института промышленной безопасности, охраны труда и социального партнерства, и база данных центра «ТОКСИ», сведения по перевозкам Морцентра ТЭК и некоторые другие. Из международных баз данных наиболее часто используются база данных Европейского химического агентства (ЕСНА), Портал данных о веществах Объединенного исследовательского центра Европейской комиссии (ChemAgora), базы данных Информационного портала

ОЭСР (eChemPortal), списки опасных веществ Международного агентства по изучению рака, SDS компаний различных стран, а также другие источники, доступ к которым можно найти в сети Интернет.

Безусловно, при поиске информации, ее приоритизации и последующей классификации опасности, необходимо принимать во внимание максимально полные сведения о продукции, опираясь на накопленный опыт.

### **ПРОВЕРКА ДОСТОВЕРНОСТИ**

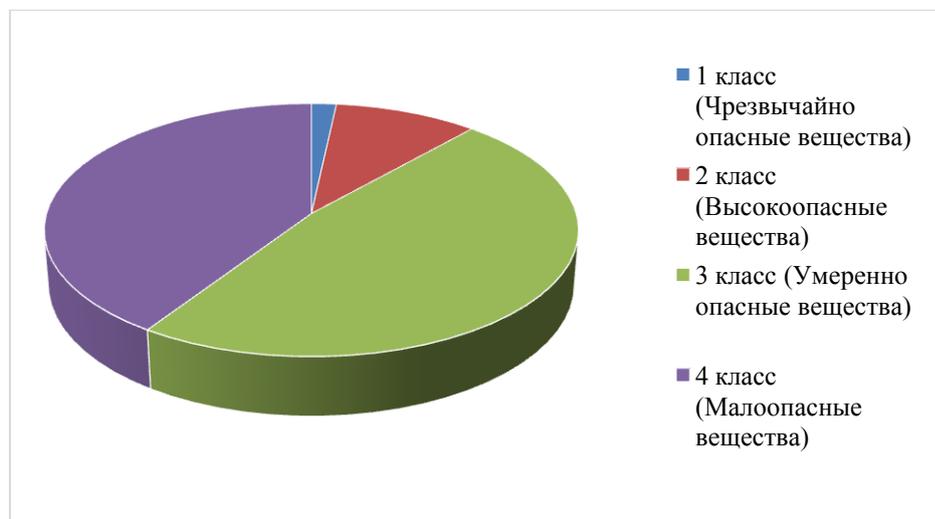
Проверка достоверности сведений в ПБ и соответствия законодательной базе приводит к актуализации информации в ПБ, корректному представлению сведений заявителем и повышению информированности специалистов – все три этапа достигаются посредством следующих инструментов: информационных писем с рекомендациями по корректировке ПБ и проведения обучающих тренингов и семинаров.

Проверка ПБ на соответствие международным требованиям содействует внедрению элементов СГС, отвечает международным актам в области государственного регулирования обращения химической продукции, стимулирует развитие национальной внешнеэкономической деятельности посредством устранения барьеров в торговле химической продукцией, гармонизирует документы в области регулирования обращения химической продукции. Посредством информирования заявителей об опасных свойствах веществ, об изменениях в законодательной базе, о недочетах в ПБ и путях их устранения решается ряд проблем, связанных с обращением продукции на всех этапах ее жизненного цикла, что позволяет снизить риски, связанные с опасностью химических веществ.

Заявители, прошедшие процедуру проверки ПБ с последующей регистрацией, заявляют о себе как ответственные организации, заботящиеся о здоровье своего персонала, потребителей продукции и состоянии окружающей среды, что в конечном счете только укрепляет репутацию организации и повышает ее конкурентоспособность.

### **РЕГИСТР ПБ**

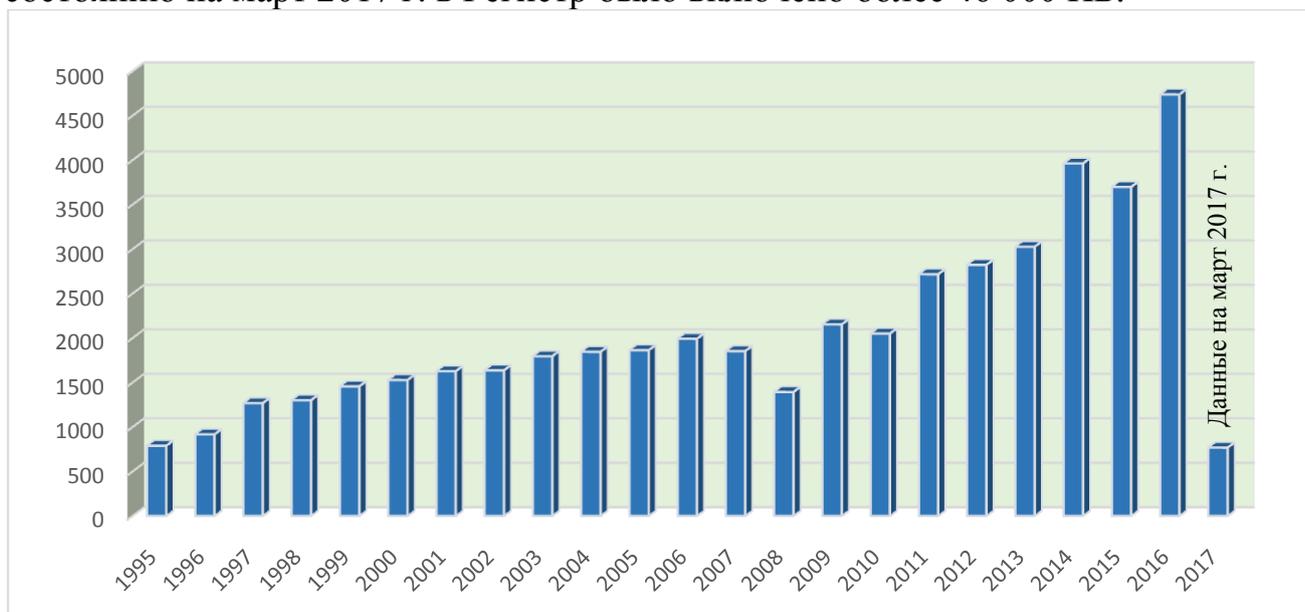
В соответствии с ГОСТ 30333-2007 [8], ПБ является обязательной составной частью технической документации на химическую продукцию, однако в соответствии с Федеральным законом «О стандартизации» [11], стандарты применяют на добровольной основе. Преимущества наличия регистрации ПБ неоспоримы, так как Регистр ПБ может выступать в качестве инструмента для мониторинга производства химической продукции с возможным последующим контролем этого производства. Регистр позволяет вести учет продукции, реализуемой на территории РФ, и статистически оценивать обращение того или иного вида продукции по различным параметрам, например, по классу опасности (рис. 2).



**Рис. 2.** Распределение химической продукции по классам опасности по ГОСТ 12.1.007 в ПБ, зарегистрированных в РФ в 2016 г.

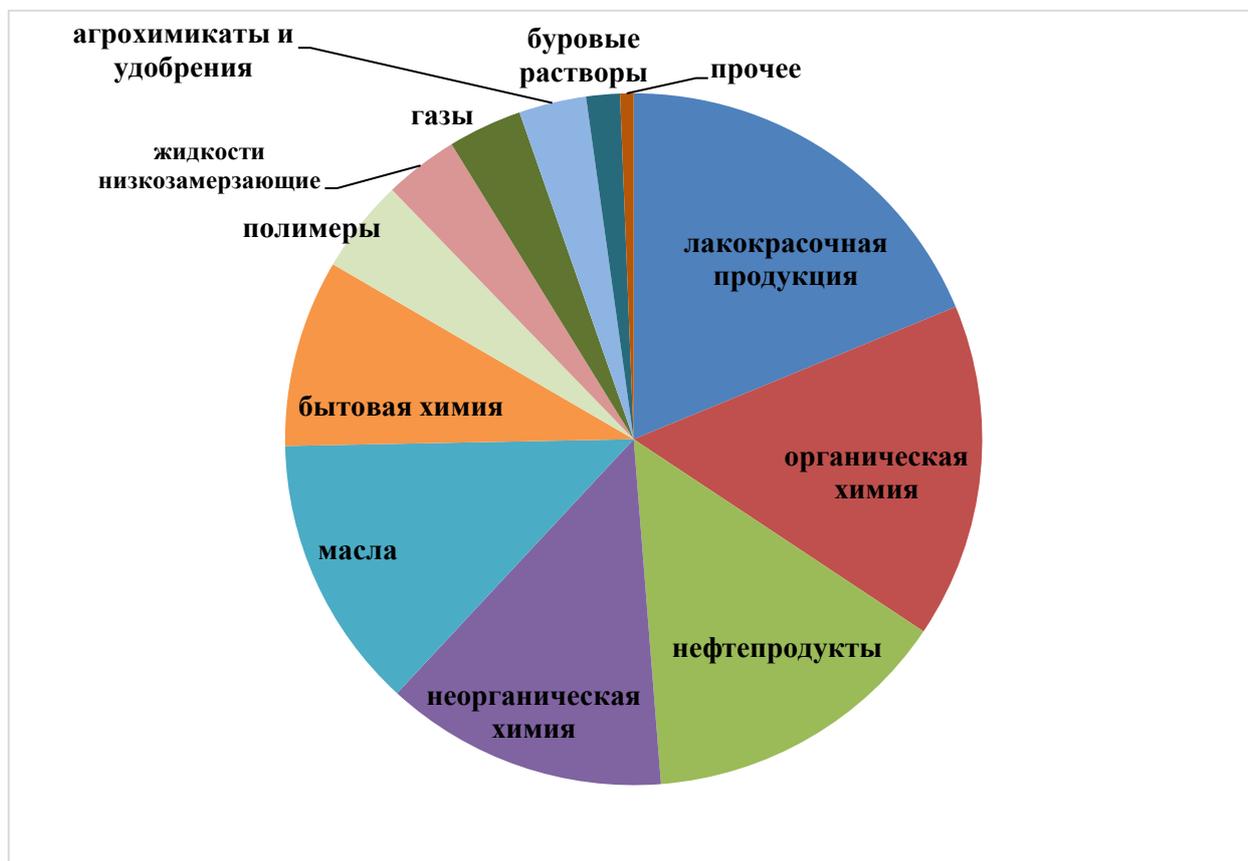
На рис. 2 можно видеть, что большинство ПБ, зарегистрированных в РФ в 2016 г., приходится на продукцию 3 и 4 классов опасности. На основании этого можно сделать вывод о том, что даже несмотря на то, что основной объем продукции относится к веществам малоопасным и умеренно опасным, производители видят необходимость в разработке и регистрации ПБ с целью предупреждения потребителей об опасных свойствах продукции.

Регистр ПБ функционирует с 1995 г. и успешно выполняет возложенные на него обязанности на протяжении более чем 20 лет. Число зарегистрированных ПБ неуклонно растет (рис. 3). Резкое увеличение количества ПБ, зарегистрированных в 2014 г., связано с подготовкой к вступлению в силу технических регламентов, регулирующих обращение химической продукции. Положительная динамика регистрации ПБ говорит об ответственном отношении производителей к выпускаемой продукции. По состоянию на март 2017 г. в Регистр было включено более 46 000 ПБ.



**Рис. 3.** Динамика количества ПБ, зарегистрированных в РФ в период с 1995 по 2017 гг.

Что касается продукции, документы на которую поступили для регистрации в марте 2017 г., то бóльшую ее часть составляют: лакокрасочные продукты, нефтепродукты, масла, продукты органической и неорганической, бытовой химии (рис. 4). Помимо этих видов продукции, многие организации регистрируют ПБ на агрохимикаты и удобрения, газы, полимеры, незамерзающие жидкости, буровые растворы и прочие виды химической продукции.



**Рис. 4.** Распределение видов химической продукции, на которую поданы ПБ для регистрации в марте 2017 г.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ПБ РФ может быть использован в целях:

- информирования сотрудников предприятий, транспортных компаний, надзорных органов и конечных пользователей продукции об опасности, которую может представлять химическая продукция на протяжении всего ее жизненного цикла, являясь частью системы информирования в соответствии с СГС, снижая риски связанные с ее обращением;
- систематизации и гармонизации подходов к оценке опасности веществ и информированию в соответствии с международными практиками и стандартами;
- мониторинга и сбора статистических данных при обращении химической продукции на территории РФ.

## Список литературы:

1. Доклад Конференции Организации Объединенных Наций по окружающей среде и развитию Рио-де-Жанейро, 3-14 июня 1992 г. Т. 1. Резолюции, принятые на Конференции. A/CONF.151/26/Rev.1 (Vol. I).
2. Согласованная на глобальном уровне система классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС). Нью-Йорк и Женева: Организация объединенных наций, 6-ое пересмотренное издание ST/SG/AC.10/30/Rev.6, 2015.
3. ГОСТ 32419-2013. Межгосударственный стандарт. Классификация опасности химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 № 833-ст).
4. ГОСТ 32423-2013. Межгосударственный стандарт. Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 № 832-ст).
5. ГОСТ 32424-2013. Межгосударственный стандарт. Классификация опасности химической продукции по воздействию на окружающую среду. Основные положения (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 № 834-ст).
6. ГОСТ 32425-2013. Межгосударственный стандарт. Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на окружающую среду (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 № 831-ст).
7. ГОСТ 31340-2013. Межгосударственный стандарт. Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 № 776-ст).
8. ГОСТ 30333-2007. Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 12.08.2008 № 164-ст).
9. ГОСТ Р ИСО 14040-99. Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура (принят и введен в действие Постановлением Госстандарта РФ от 22.02.1999 № 45).
10. ГОСТ Р 50587-93. Государственный стандарт Российской Федерации. Паспорт безопасности вещества (материала). Основные положения. Информация по обеспечению безопасности при производстве, применении, хранении, транспортировании, утилизации (утв. и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 27.07.1993 № 187).
11. Федеральный закон «О стандартизации в Российской Федерации» от 29.06.2015 № 162-ФЗ.

# SAFETY DATA SHEET FOR CHEMICALS IN RUSSIA IN CONTEXT OF IMPLEMENTATION OF UN GHS RECOMMENDATIONS. DISTINGUISHING AND NATIONAL FEATURES

*E. N. Vinogradova<sup>1\*</sup>, A. L. Liashik<sup>1</sup>, O. A. Reshetar<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise, All-Russian Research Institute for Standardization of Materials and Technology, Moscow, Russia, \*e-mail: e.starikova@vniismt.ru

<sup>2</sup>Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory Practices, Moscow, Russia

Received April 20, 2017

**Abstract** – According to the UN Recommendations outlined in Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), the information enclosed in Safety Data Sheet (SDS) should serve as the basic source for the system of regulation and control of hazardous chemicals. However, nowadays the world community has faced a problem of unreliable or incomplete information in documentation accompanying chemicals, among which the greatest dissonance is caused by SDS. The article provides insights into SDS for chemicals in Russia, which fully meets the international requirements, and at the same time differs having a number of country-specific features. In addition, sources of information for SDS compilation are given, and arguments are presented in favor for the requirement of verifying the reliability of SDS information and the necessity for establishing SDS Register System. The goals of using SDS for chemicals in the Russian Federation are formulated.

*Keywords:* Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), Safety Data Sheet, safety data sheet for chemicals of the Russian Federation, safe handling of chemicals, hazard reporting, chemical safety.