

№ 1

июнь

2019

Российская академия наук



Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>

ISSN

2541-9811



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 3 № 1 июнь 2019

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года

Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Рощин Александр Викторович

– профессор, доктор технических наук, почетный химик РФ, первый заместитель директора, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович

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

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, Советник РАН, Президиум РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

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

Даниелян Карине Суреновна

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

Колесников Владимир Александрович

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Берлин Александр Александрович	– академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Анисимов Александр Владимирович	– доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия

Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович	– доктор технических наук, профессор кафедры "Химия", ПГУ, Пенза, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Трегер Юрий Анисимович	– доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

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

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

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Том 3, номер 1, 2019

Обзор

- КОНТРОЛЬ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ НЕПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ
В.Л. Будович, Е.Б. Полотнюк 7

Материалы с новыми функциональными свойствами

- ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРРОЛОВ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ
ПЕРОКСИД ВОДОРОДА
А.В. Лобанов, М.Я. Мельников 28

Моделирование химических и экологических процессов

- МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОМАССЫ И РЕСУРСОВ
ЭКОСИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННЫХ НЕГАТИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
М.В. Зильберман, М.В. Черепанов 35

Утилизация и биodeградация отходов

- СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ ИЗ
КЛАССА КРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ
ЭКСТРАКЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
В.Н. Глушко, Л.И. Блохина, М.Ю. Жила 49

- ЭФФЕКТ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ СУБСТРАТОВ АНАЭРОБНЫХ БИОРЕАКТОРОВ
В АППАРАТЕ ВИХРЕВОГО СЛОЯ
Д.А. Ковалев, А.А. Ковалев, И.В. Катраева, Ю.В. Литти, А.Н. Ножевникова 56

- ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ
СТОЧНЫХ ВОД
Е.С. Дремичева, А.С. Гаврилов 65

- УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРМЕТАНОВ
Л.И. Мухортова, Т.Г. Константинова, В.П. Эндюськин, Ю.Т. Ефимов 75

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

- ОЦЕНКА МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В
ЗИМНИЙ ПЕРИОД ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ
Н.С. Антропова, М.А. Водянова, А.В. Сбитнев, Е.Г. Абрамов, А.Е. Середа 83

Технологии ликвидации источников химической опасности

- СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЧАСТИЦ АКТИВИРОВАННОГО
УГЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Т.В. Давыдкова, В.А. Колесников, А.Д. Милютин, А.В. Колесников 96

- ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
РАСТЕНИЕМ-ФИТОРЕМЕДИАНТОМ – ТОПИНАМБУРОМ (*HELIANTHUS
TUBEROSUS* L.)
С.Ф. Абдуллаев, Н.М. Сафаралиев, К. Партоев 110

Индикация и идентификация опасных веществ

- ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОФОСФАТА НАТРИЯ И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЖЕЛЕЗОМ(II) ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЬНОЙ ТЕСТ-РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕЦИТИНА И БАКТЕРИАЛЬНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ «ЭКОЛЮМ»
В.О. Швыдкий, А.Ю. Повх, Л.Н. Шишкина, Ю.И. Скурлатов, Е.В. Штамм 118

- ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ
В.В. Усин, В.А. Пашинин, А.М. Скрьльников, Е.О. Панин, А.В. Роцин 127

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

- МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ОЗЕРА СОН-КУЛЬ (КЫРГЫЗСТАН), ЗАГРЯЗНЕННОГО ПЕСТИЦИДАМИ
О.В. Печенюк 142

Химическая безопасность пищевой продукции

- ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ: КОНТРОЛЬ И НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА
О.И. Лаврухина 154

- МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ
Е.И. Полянских, Л.Л. Бельшева, Т.А. Федорова, Е.В. Филатченкова, Е.М. Плешак 166

Общая информация по химической безопасности

- ВНЕДРЕНИЕ РЕГИСТРА ВЫБРОСОВ И ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН
В.В. Мустафина, Н.М. Анисимова, Ю.Н. Душкина 182

- ОБЗОР СИТУАЦИИ С ПОЛИХЛОРИРОВАННЫМИ БИФЕНИЛАМИ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ
О.В. Печенюк 192

Методы экспертного анализа

- СИСТЕМА КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
С.В. Проничкин, И.П. Тихонов 205

CONTENTS

Volume 3, Issue 1, 2019

Review

- MEASURING TOTAL VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR
V.L. Budovich, and E.B. Polotnyuk 7

Materials with new functional properties

- PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF IMMOBILIZED METALLO-TETRAPYRROLE
COMPLEXES IN HYDROGEN PEROXIDE MEDIA
A.V. Lobanov, and M.Ya. Melnikov 28

Simulation of chemical and ecological processes

- MODELLING INTERACTION OF BIOMASS AND ECOSYSTEM RESOURCES
UNDER CONDITIONS OF VARIABLE NEGATIVE IMPACT
M.V. Zilberman, and M.V. Cherepanov 35

Utilization and biodegradation of wastes

- SYNTHESIS OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS AND THEIR
ANALOGUES DERIVED FROM CROWN ETHERS AND THEIR APPLICATION FOR
SELECTIVE EXTRACTION OF RADIONUCLIDE WASTE
V.N. Glushko, L.I. Blokhina, and M.Yu. Zhila 49

- EFFECT OF DISINFECTION OF SUBSTRATES OF ANAEROBIC BIOREACTORS IN
VORTEX LAYER APPARATUS
D.A. Kovalev, A.A. Kovalev, I.V. Katraeva, Yu.V. Litt, and A.N. Nozhevnikova 56

- STUDY OF EFFECTIVENESS OF CHEMICAL TREATMENT OF SEWAGE SLUDGE
E.S. Dremicheva, and A.S. Gavrilov 65

- UTILIZATION OF WASTE GENERATED IN CHLOROMETHANE PRODUCTION
L.I. Mukhortova, T.G. Konstantinova, V.P. Endyuskin, and Yu.T. Efimov 75

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

- ASSESSMENT OF METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF WINTER
ATMOSPHERIC AIR WHEN APPLYING DEICING MATERIALS
N.S. Antropova, M.A. Vodyanova, A.V. Sbitnev, E.G. Abramov, and A.E. Sereda 83

Technologies for elimination of chemical hazards

- COMPARATIVE ANALYSIS OF INFLUENCE OF DIFFERENT ADDITIVES ON
ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF ACTIVATED COAL PARTICLES FROM
AQUEOUS SOLUTIONS
T.V. Davydova, V.A. Kolesnikov, A.D. Milutina, and A.V. Kolesnikov 96

- STUDY OF BIOLOGICAL ABSORPTION OF HEAVY METALS BY
PHYTOREMEDIATION PLANT JERUSALEM ARTICHOKE (*HELIANTHUS
TUBEROSUS* L.)
S.F. Abdullaev, N.M. Safaraliev, and K. Partoev 110

Indication and identification of hazardous substances

- TOXIC PROPERTIES OF SODIUM THIOPHOSPHATE AND ITS COMPLEX WITH
IRON(II) WHEN ESTIMATING WATER QUALITY BY MEANS OF MODEL TEST
REACTION OF LECITHIN PEROXIDAL OXIDATION AND BACTERIAL TEST
SYSTEM ECOLUM
V.O. Shvydkiy, A.Yu. Povkh, L.N. Shishkina, Yu.I. Skurlatov, and E.V. Shtamm 118

EXPRESS DETECTION OF CHEMICAL SUBSTANCES ON THE SURFACE OF EQUIPMENT OF CHEMICALLY HAZARDOUS OBJECTS <i>V.V. Usin, V.A. Pashinin, A.M. Skryl'nikov, E.O. Panin, and A.V. Roshchin</i>	127
Monitoring soil, air, and water status	
MONITORING INVESTIGATIONS OF SON-KUL LAKE (KYRGYZSTAN) POLLUTED BY PESTICIDES <i>O.V. Pechenyuk</i>	142
Chemical safety of food products	
CHEMICAL SAFETY OF FOOD PRODUCTS: CONTROL AND REGULATION OF PESTICIDE CONTENT IN LIVESTOCK PRODUCTION <i>O.I. Lavrukhina</i>	154
CONTROL PROCEDURE FOR SYNTHETIC DYES CONTENT IN FOOD PRODUCTS <i>A.I. Palianskikh, L.L. Belyshava, T.A. Fiodarava, E.V. Filatchankava, and Y.M. Pliashak</i>	166
General information on chemical safety	
IMPLEMENTATION OF POLLUTANT RELEASE AND TRANSFER REGISTER IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN <i>V.V. Mustafina, N.M. Anisimova, and Yu.N. Dushkina</i>	182
SURVEY ON CURRENT SITUATION CONCERNING POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE KYRGYZ REPUBLIC <i>O.V. Pechenyuk</i>	192
Expert analysis approach	
MULTICRITERIA SYSTEM FOR EVALUATING SCIENTIFIC ACTIVITY PERFORMANCE IN THE FIELD OF ENSURING CHEMICAL SAFETY. <i>S.V. Pronichkin, and I.P. Tikhonov</i>	205

КОНТРОЛЬ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ НЕПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

В. Л. Будович, Е. Б. Полотнюк*

ООО «Бюро аналитического приборостроения «Хромдет-Экология», Москва, Россия,

*e-mail: vitaly_budovich@chromdet.ru

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Обзорная статья посвящена вопросам оценки загрязненности воздуха производственных помещений летучими органическими веществами, многие из которых токсичны и могут представлять серьезную угрозу для здоровья людей. Несмотря на то, что показатель суммарного содержания летучих органических веществ в воздушной среде замкнутых помещений не характеризует однозначно опасность для здоровья человека, нормативы этого показателя введены во многих странах. Дан обзор работ, посвященных методам определения суммарного содержания летучих органических веществ в воздухе производственных помещений. Описаны подходы к измерению этого параметра и их практическая реализация. Отмечен рост использования переносных газоанализаторов для оперативного контроля состояния воздуха в этих условиях.

Ключевые слова: загрязнение воздуха, производственные помещения, летучие органические соединения, суммарное содержание летучих органических соединений, газоанализаторы, газовые хроматографы, сенсоры, фотоионизация.

MEASURING TOTAL VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN INDOOR AIR

V. L. Budovich, and E. B. Polotnyuk*

CHROMDET Analytical Instruments Ltd, Moscow, Russia,

*e-mail: vitaly_budovich@chromdet.ru

Received April 20, 2019

Abstract – An important issue of keeping control of indoor air pollution caused by volatile organic compounds (VOCs) is reviewed taking into consideration their potential toxicity and a possible threat to human health after long-term exposure. Unlike the established rules for regulating and control of VOCs in the working zone air of industrial enterprises, the air of non-industrial premises has always received much less attention, and the problem of its quality assessment does not appear to have been resolved completely. Despite the fact that a value of total volatile organic compounds of indoor air premises does not unambiguously characterize a human health hazard, the standards for this parameter have been introduced in many countries. Studies devoted to developing methods for determining the total content of volatile organic compounds in indoor air are reviewed. The known and new-coming approaches to measuring this parameter and their implementation are described. An increase in applying portable gas analyzers for on-line monitoring of indoor air characteristics is outlined.

Keywords: air pollution, indoor air, volatile organic compounds, total volatile organic compounds, gas analyzers, gas chromatographs, sensors, photoionization.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных проблем химической безопасности является контроль летучих органических соединений (ЛОС) в воздушной среде замкнутых помещений, используемых для непроизводственных нужд. В отличие от вопросов нормирования и контроля ЛОС в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, воздуху непроизводственных помещений всегда уделялось значительно меньше внимания, и на текущий момент этот вопрос до конца не решен. Прежде всего, речь идет о жилых и общественных помещениях, не подлежащих контролю со стороны комиссий по безопасности и охране труда в отношении загрязняющих веществ [1]. Далее в этой статье такие помещения будут называться непроизводственными.

Важность решения этой проблемы не вызывает сомнений, поскольку в непроизводственных помещениях каждый из нас проводит большую часть своего времени и подвергается многолетнему воздействию летучих химических веществ. Многие из веществ, содержащихся в воздухе таких помещений, токсичны и могут представлять серьезную угрозу для здоровья человека.

В данном обзоре рассмотрена современная ситуация в области контроля в воздухе замкнутых помещений суммарного содержания летучих органических соединений, обсуждаются различные критерии нормирования и подходы к контролю ЛОС, применяемые в настоящее время. Особое внимание уделяется известным методам анализа ЛОС и подчеркивается перспективность применения для данных целей газоанализаторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Существует ряд различных определений летучих органических соединений (ЛОС), используемых в научной литературе, научно-исследовательских отчетах, а также нормативных документах различных национальных и международных организаций.

Так, например, в Директиве Европейского парламента [2], ЛОС определяются как все органические соединения, возникающие в результате человеческой деятельности, за исключением метана, которые способны производить фотохимические оксиданты в присутствии солнечного света.

Согласно документам EPA US (Агентство по охране окружающей среды США), ЛОС – это любое соединение углерода, кроме монооксида углерода, диоксида углерода, угольной кислоты, карбидов или карбонатов металлов и карбоната аммония, которое участвует в атмосферных фотохимических реакциях, за исключением тех, которые, согласно EPA, имеют незначительную фотохимическую активность [3]. В данном документе также указывается, что внутри помещений ЛОС испаряются при нормальных значениях давления и температуры.

ЛОС, содержащиеся в лакокрасочных материалах, согласно недавно введенному стандарту РФ [4], определяются как «любое органическое

соединение, имеющее начальную температуру кипения менее или равную 250°C, измеренную при нормальном давлении 101,3 кПа».

В документе [5] приводится классификация органических соединений, являющихся загрязнителями воздуха замкнутых помещений, введенная Всемирной организацией здравоохранения (WHO) [6].

Наиболее универсальной является классификация летучих органических соединений, основанная на степени их летучести. В зависимости от летучести органические соединения разделяются на высоколетучие, летучие, среднелетучие и органические соединения на твердых частицах (табл. 1).

Таблица 1. Классификация летучих органических соединений по степени их летучести

Группа органических соединений	Сокращение	Температура кипения, °C		Давление насыщенных паров при комнатной температуре, кПа
		от	до	
Высоколетучие органические соединения	ВЛОС	< 0	50–100	> 15
Летучие органические соединения	ЛОС	50–100	240–260	> 10 ⁻²
Среднелетучие органические соединения	СЛОС	240–260	380–400	10 ⁻² –10 ⁻⁸
Органические соединения на твердых частицах	ТОЧ	> 380	-	-

Приведенная классификация в настоящее время получила наибольшее распространение и используется в нормативных документах, практической деятельности и в научных работах.

НЕОБХОДИМОСТЬ КОНТРОЛЯ ЛОС

Хотя множество ЛОС были известны еще в 19 веке, их опасность для здоровья, необходимость контроля содержания этих веществ и введения предельных значений их концентрации в воздухе были осознаны значительно позже¹. Это связано с общей недооценкой влияния загрязнений, возникающих в результате хозяйственной деятельности, на человека и окружающую среду. В настоящее время вклад ЛОС в загрязнение воздуха общепризнан. Согласно [8], из 189 наиболее сильных загрязнителей воздуха примерно 100 относятся к ЛОС.

¹ Вообще, началом нормирования содержания вредных веществ в воздухе, вероятно, следует считать появление норм ПДК для хлористого водорода на заводах США в 1895 г. В нашей стране первые значения ПДК для воздуха рабочей зоны появились в 1922 г., а для воздуха жилой зоны в 1951 г. [7].

Объем исследований, касающихся влияния ЛОС на человека и окружающую среду и их нормирования, в течение последних десятилетий значительно вырос, что определяется увеличением количества ЛОС, их распространенностью, опасностью для здоровья человека, а также появлением новых методов контроля и очистки воздуха от этих соединений [9].

Необходимость контроля ЛОС обусловлена и другими обстоятельствами. Некоторые ЛОС, вступая в реакции с неорганическими соединениями, например оксидами азота [10], могут образовывать фотохимический смог, содержащий озон и другие высокотоксичные соединения. С ЛОС также часто связывают наличие запаха, поэтому при его появлении измеряют содержание ЛОС в воздухе [11].

Кроме рабочей зоны наиболее вероятным местом наличия повышенных концентраций ЛОС являются непроизводственные помещения, в которых концентрация ЛОС может быть существенно выше, чем в атмосферном воздухе за пределами данного помещения [12]. Однако вплоть до 70-х годов прошлого века содержание примесей в воздухе непроизводственных помещений практически не изучали. Основное внимание уделяли атмосферному воздуху, хотя большую часть времени человек проводит именно в помещении.

КРИТЕРИИ НОРМИРОВАНИЯ

Единственным критерием качества воздуха в непроизводственных помещениях долгое время было содержание в нем углекислого газа – так называемый показатель Петтенкофера. Считалось, что существует прямая корреляция между содержанием углекислого газа, определяемого дыханием людей, и уровнем химического и микробного загрязнения воздуха. На этом основании был установлен ряд нормативов. В частности, в США для «Indoor air» концентрация 1000 ppm (млн⁻¹) считается границей между «хорошим» и «плохим» воздухом [13], при достижении которой рекомендуется принимать меры по снижению концентрации CO₂, например, путем проветривания или использования приточно-вытяжной вентиляции.

Эта точка зрения отражена и в действующих в нашей стране нормативных документах. Согласно [14], определяющим вредным веществом является углекислый газ, выдыхаемый людьми. Эквивалентом вредных веществ, выделяемых, например, ограждениями, мебелью, коврами и т. п., также считается углекислый газ. Что касается других загрязнителей в помещениях, то действует документ [15], согласно которому «концентрация химических веществ в воздухе жилых помещений при вводе зданий в эксплуатацию не должна превышать среднесуточных предельно допустимых концентраций (далее ПДК) загрязняющих веществ, установленных для атмосферного воздуха населенных мест, а при отсутствии среднесуточных ПДК не должна превышать максимальных разовых ПДК или ориентировочных безопасных уровней воздействия (далее - ОБУВ)». Однако к помещениям, находящимся в эксплуатации, это отношения не имеет.

В РФ единственным документом, в котором регламентируются предельно допустимые концентрации ЛОС в эксплуатируемых жилых помещениях,

является Постановление Правительства РФ [16], согласно которому «концентрация вредных веществ в воздухе жилых помещений не должна превышать допустимых концентраций для атмосферного воздуха». Оценка соответствия помещения производится по ряду соединений, среди которых 12 ЛОС.

Использование концентрации углекислого газа в качестве главного показателя базовой величины при оценке качества воздуха в непроизводственных помещениях, как отмечается в [17], было справедливо до тех пор, пока не появились интенсивные источники ЛОС, не связанные с пребыванием людей и не выделяющие углекислый газ. При наличии таких не антропогенных источников корреляция между CO_2 и содержанием ЛОС может отсутствовать. В настоящее время имеются результаты исследований, в которых наличие связи между содержанием углекислого газа и ЛОС в воздухе, как подтверждается, так и опровергается. Например, в работе [18] сообщается о существовании корреляции между концентрацией углекислого газа и ЛОС, тогда как в диссертации [19] представлены убедительные экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии такой корреляции в помещениях, где может находиться много людей, например, в школьных классах.

Имеется ряд работ, в которых этот вопрос обсуждается. Преобладает точка зрения, согласно которой в общем случае связь между содержанием диоксида углерода и ЛОС в воздухе непроизводственных помещений отсутствует, и необходим независимый контроль ЛОС, например, для включения систем вентиляции.

Следует отметить, что, несмотря на ограниченность нормативной базы, регулирующей предельные концентрации ЛОС в непроизводственных помещениях, опасность загрязнения воздуха жилой среды ЛОС вполне осознана и величины уровня загрязнения используются для оценки риска воздействия на здоровье населения [20].

Рост интереса к контролю содержания ЛОС в воздухе замкнутых помещений произошел в 80-х годах прошлого века, в том числе вследствие начала производства «ворсовых» ковров, изготовленных на основе полиэфирных волокон. В результате исследований было доказано, что ковровые изделия являются интенсивными источниками загрязнения в замкнутых помещениях [21].

Исследования в этой области инициировали также измерения концентрации ЛОС, выделяемых строительными материалами, красками, линолеумом и другими отделочными материалами. Со временем номенклатура ЛОС, присутствующих в помещениях, существенно расширилась из-за широко использования продуктов бытовой химии, косметики, упаковочных материалов, лекарств и т.п. [22]. В перечне ЛОС, наиболее часто встречающихся в непроизводственных помещениях, приведенном в [4], значится 67 веществ, а в [23] сообщается, что в воздухе помещений обычно содержится больше 100 ЛОС, причем концентрация половины из них более 5 мкг/м^3 .

ПОДХОДЫ К НОРМИРОВАНИЮ ЛОС В ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ

Поскольку при оценке степени опасности ЛОС для здоровья существуют разные подходы, общепринятых стандартов в настоящее время нет, что привело к появлению множества нормативных величин для пороговых значений содержания ЛОС в воздухе непроизводственных помещений, предлагаемых различными организациями и объединениями. Это отражено в приведенной в [24] таблице, которая частично воспроизведена ниже (табл. 2). Пороговые значения, принятые в разных странах, могут отличаться на порядки.

Таблица 2. Нормативные значения концентрации индивидуальных ЛОС в воздухе непроизводственных помещений

Организация	Вещество	Нормативное значение, мкг/м ³
WHO (Всемирная организация здравоохранения)	Толуол Бензол	260 UR: $6 \cdot 10^{-6}$, единичный коэффициент риска
French Agency for Environmental and Occupational Health Safety (Агентство охраны окружающей среды и охраны труда Франции) 2007, 2008	Толуол Ксилолы н-Гексан Терпены, например, лимонен 1-Бутанол 2-Этоксизтанол Кротоновый альдегид	300 (LCI*) 200 (LCI) 700 (LCI) 450 (LCI) 1500 (LCI) 70 (LCI) 1 (LCI)
The Committee for Health-related Evaluation of Building Products (2008)	Формальдегид Толуол Ксилолы н-Гексан Терпены, например, лимонен 1-Бутанол 2-Этоксизтанол Кротоновый альдегид	120 (LCI) 1900 (LCI) 2200 (LCI) 72 (LCI) 1500 (LCI) 3100 (LCI) 19 (LCI) 1 (LCI)
Office of Environmental Health Hazard Assessment (Офис оценки экологической опасности для здоровья) 1999, 2001, 2009	Толуол Ксилолы н-Гексан 2-Этоксизтанол Бензол	300 (CREL**) 700 (CREL) 7000 (CREL) 70 (CREL) 1300 (REL***) репродуктивная функция 60 (REL***) гематология и нервная система
An ad hoc working group (IRK, 2008)	Толуол Дихлорметан Пентахлорфенол Стирол Трис-(2-хлорэтилфосфат), бициклический терпен, нафталин)	300 (RW I****) 3000 (RW II*****) 200 (RW I) 2000 (RW II), (24 час) 0,1 (RW I) 1,0 (RW II) 30 (RW I) 300 (RW II) 5 (RW I) 50 (RW II)
Seifert, 1990	Алифатические углеводороды Ароматические углеводороды Терпены Эфиры Альдегиды и кетоны (кроме формальдегида)	100***** 50***** 30***** 20***** 20*****

Примечания: *LCI (Low Concentration of Interest) – наименьшая концентрация, при которой наблюдается воздействие;

**CREL (Chronic Inhalation Reference Exposure Levels) – постоянный стандартный уровень воздействия – концентрации или дозы, при которых или ниже которых неблагоприятные последствия для здоровья маловероятны;

***REL (Reference Exposure Levels) – стандартный уровень воздействия – концентрация, при которой или ниже которой не ожидается неблагоприятного воздействия на здоровье среди населения в целом;

****RW I – концентрация, превышение которой нежелательно с точки зрения состояния здоровья;

*****RW II – концентрация вещества, при которой или выше которой требуются немедленные действия (RW II K), либо как долгосрочное значение (RW II L) (IRK, 2008);

*****Применимо для производственных сред вне частных помещений, таких, как офисы, школы, детские сады и пр.

Еще более наглядно разница в нормах для ЛОС демонстрируется в табл. 3, взятой из [25], где представлены пороговые значения для некоторых соединений, установленные в Германии (Г), Франции (Ф) и Калифорнии, США (КА).

Таблица 3. Пороговые значения в мкг/м³ для некоторых ЛОС в Германии (Г), Франции (Ф) и Калифорнии, США (КА)

Вещество	LCI (Г, 2008),	LCI (Ф),	CREL (КА),
Толуол	1900	300	300
Ксилолы	2200	200	700
н-Гексан	72	700	7000
Терпены, например, Лимонен	1500	450	-
1-Бутанол	3100	1500	-
2-Этоксиэтанол	19	70	70
Кротоновый альдегид	1	1	-

Даже принимая во внимание особенности использования этих значений, авторы [25], считают различия пороговых величин чрезвычайно большими и не соответствующими уровню рисков для здоровья населения. Скорее они отражают разные научные мнения и подходы. Общее число ЛОС, для которых есть референтное значение, велико, например в 2008 г. оно составляло 164 в ФРГ и 190 во Франции [25]. Определение каждого индивидуального соединения в воздухе приводит к увеличению объема и стоимости исследований.

В такой ситуации естественным выглядело предложенное в 1986 г. введение норматива на суммарное (общее) содержание ЛОС в воздухе производственных помещений – **ОЛОС (Total Volatile Organic Compounds – TVOC)** [26].

Этот норматив предлагалось использовать в качестве главного показателя качества воздуха помещений, и поначалу такой подход был воспринят с энтузиазмом. Однако через некоторое время использование ОЛОС для этой

цели было признано неправильным. Подробно причины пересмотра изложены в [27].

Главные аргументы критиков использования концентрации ОЛОС в качестве показателя качества воздуха, следующие:

- отсутствует прямая связь между величиной ОЛОС и опасностью для здоровья (за исключением появления сенсорных раздражений);
- возможно значительное превышение допустимой концентрации индивидуальными токсичными соединениями при соблюдении разрешенной величины ОЛОС;
- изменение качественного состава ОЛОС может происходить с большой скоростью;
- отсутствуют единое определение ОЛОС и единая методика измерения.

Тем не менее, использование ОЛОС как некоего обобщенного показателя загрязненности воздушной среды ЛОС начало распространяться, и в настоящее время находит множество применений. Важную роль играет эта величина при измерении эмиссии ЛОС из строительных и отделочных материалов, где состав загрязняющей смеси примерно одинаков; при мониторинге концентрации загрязнения во вновь построенных зданиях; оптимизации работы вентиляции в офисных помещениях, учебных и лечебных учреждениях (см., например, обзор [28]).

Появились рекомендации по продолжительности пребывания людей в помещениях различных назначений в зависимости от концентрации ОЛОС. Так, Комитет Германии по нормативам для воздуха непромышленных помещений при Ведомстве по охране окружающей среды считает допустимым кратковременное пребывание человека в течение дня (например, во время уборки в квартире) при концентрации ОЛОС 10–25 мг/см³. При длительном пребывании рекомендуется величина ОЛОС не выше 1–3 мг/м³, а желательной считается концентрация, не превышающая 0,2–0,3 мг/м³ [29].

Имеет место даже практика дифференциации пороговых значений ОЛОС для разных категорий помещений. Например, в соответствии с Национальным стандартом КНР, гражданские помещения разделены на две категории, для одной из которых предельная величина ОЛОС равна 0,5 мг/м³, а для другой – 0,6 мг/м³ [30]. Во многих странах и в ряде организаций установлены предельные значения ОЛОС для воздуха непромышленных помещений. Однако всеобщий характер эта практика не приняла. В некоторых странах, в том числе РФ, к величине ОЛОС никаких требований не предъявляется, хотя имеются рекомендации по измерению этой величины.

В таблице 4 приведены нормативные значения ОЛОС, принятые в некоторых странах. В основном приведенные данные заимствованы из [31], а также из [32, 33].

Необходимо отметить, что в отличие от пороговых значений для индивидуальных соединений пороговое значение ОЛОС устанавливается не на основании токсикологических или других медицинских исследований, а как наименьшая реально достигаемая на практике величина [33].

Таблица 4. Предельные значения ОЛОС

Страна	Значение ОЛОС	Комментарии	Ссылка
Китай	0,5 мг/м ³ 0,6 мг/м ³	В зависимости от категории помещения	[30]
Гонконг	0,6мг/м ³ – среднее за 8 часов ----- 3,0 мг/м ³ – среднее за 8 часов	«Отличный» уровень ----- «Хороший» уровень	[31]
Кувейт	3 ppm		[31]
Малайзия	3 ppm – среднее за 8 часов		[31]
Сингапур	3 ppm по толуолу		[31]
Тайвань	0,56 ppm – среднее за 1 час		[32]
Австралия	0,5 мг/м ³ – среднее за 1 час		[31]
Канада	0,2 мг/м ³	Уровень комфорта	[31]
США	0,2 мг/м ³ – концентрация вне помещений		[31]
Финляндия	0,2 мг/м ³ 0,3 мг/м ³ 0,6 мг/м ³	Три уровня качества	[31]
Япония	0,4 мг/м ³		[33]
Великобритания	0,3 мг/м ³ – среднее за 8 часов		[31]

Признание ОЛОС как показателя качества воздуха подтверждается проведением массовых измерений в различных непроизводственных помещениях, в том числе и жилых. На рисунке, взятом из [34], приведены данные о содержании ОЛОС в жилых домах нескольких стран.

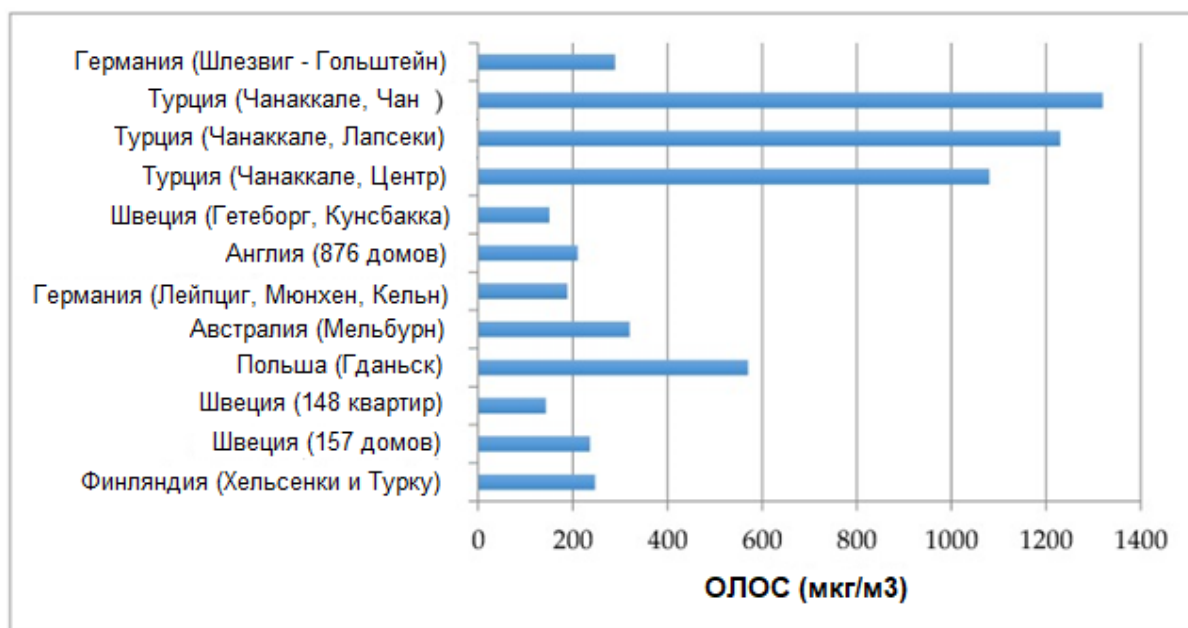


Рис. Средние значения концентрации ОЛОС, измеренные в жилых домах разных стран.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛОС В ВОЗДУХЕ

Основные методы определения ОЛОС в воздухе непромышленных помещений изложены в [27]. Они отличаются, как объемом информации, так и способом ее получения. Первый метод основан на хроматографическом разделении компонентов воздушно-паровой смеси с предварительным пробоотбором и пробоподготовкой. Второй – базируется на использовании приборов прямого измерения (direct reading) на месте, без разделения на компоненты. В данной статье такие приборы в соответствии с установившейся практикой будут называться газоанализаторами.

Согласно [27], при измерении ОЛОС хроматографическим методом не требуется идентификация всех зарегистрированных соединений, а к сумме концентраций идентифицированных компонентов внутри «аналитического окна» от гексана до гексадекана должна добавляться сумма концентраций неидентифицированных компонентов в том же окне, рассчитанная в толуольном эквиваленте. Здесь же приводится список из 62 веществ, которые обязательно должны учитываться при определении, и регламентируется способ отбора пробы (на сорбент) с последующей термодесорбцией.

Для детектирования ЛОС в хроматографии используются несколько типов детекторов, в основном пламенно-ионизационный (ПИД) и фотоионизационный (ФИД), а иногда электрозахватный и масс-спектрометрический детекторы. Для контроля карбонильных соединений применяется также высокоэффективная жидкостная хроматография. Результат анализа определяется многими факторами, в том числе условиями пробоотбора, количеством и типами детекторов, способом десорбирования пробы и т. д. В итоге это дает существенное различие результатов для одной и той же пробы. Например, если обычно в воздухе непромышленных помещений идентифицируется около 50 соединений [27], то при использовании двух колонок разной полярности и двух детекторов их число существенно больше [35].

Применение рекомендованной методики измерения ОЛОС, не требующей идентификации всех компонентов, а также индивидуальной калибровки по каждому идентифицированному соединению, приводит к тому, что величина концентрации ОЛОС зависит от эффективности разделения соединений и идентификации, а это является источником неопределенности и ограничивает использование данной методики в качестве инструмента сравнения данных об ОЛОС. Различия в величине ОЛОС, вызываемые разными требованиями к калибровке идентифицированных и не идентифицированных соединений, иллюстрируются примером, приведенным в [27]: сумма концентраций 65 веществ при индивидуальной калибровке составила 50% от суммы тех же веществ, полученной при общей калибровке по толуолу.

Упрощенная хроматографическая методика для измерения ОЛОС рекомендована в [36]. Согласно этой методике, идентификация компонентов не требуется; определяется суммарная площадь всех хроматографических пиков между С6 и С16, а для вычисления концентрации используется калибровка по толуолу (толуольный эквивалент). При этом величина ОЛОС может

значительно отличаться от истинной, но сопоставимость результатов будет лучше.

Другой подход – применение газоанализаторов, не требующих специальных методик измерений. Эти приборы не используют разделения смеси на компоненты: детекторы (сенсоры) измеряют суммарную концентрацию веществ. В [27] применение газоанализаторов рекомендуется в основном при массовых измерениях ОЛОС, а также для изучения динамики изменения интенсивности источников эмиссии или уровня загрязнения в тех случаях, когда состав загрязнителей меняется незначительно. Отмечается, что желательно наличие корреляции между показаниями газоанализатора и результатами хроматографического анализа. Тем самым, результаты измерений ОЛОС, полученные только с помощью газоанализатора, как бы не вполне признаются.

В то же время использование газоанализаторов имеет ряд существенных практических преимуществ при измерении ОЛОС. Преимущества следующие: анализ воздуха происходит в точке отбора, поэтому нет необходимости в отборе проб и их транспортировке; продолжительность анализа значительно меньше, чем при анализе на хроматографе; не требуется привлечение персонала высокой квалификации, не используются баллоны со сжатыми газами. Стоимость газоанализатора намного меньше стоимости хроматографа. Перечисленные преимущества обеспечивают в итоге существенно меньшие затраты при гораздо более высокой производительности. Последнее обстоятельство особенно важно при обследовании объектов, имеющих множество помещений, например, многоквартирных домов и образовательных учреждений, при изучении динамики изменения загрязнения, при поисках источников, выделяющих ЛОС.

Для измерения ОЛОС могут использоваться только высокочувствительные детекторы, которые способны измерять концентрации на уровне долей ppm (м.д.), и отвечать высоким требованиям в части стабильности и устойчивости к воздействию внешних факторов. В этих приборах результат измерения зависит от типа используемого детектора. Например, в [37] сообщается, что измерение ОЛОС одной и той же смеси с помощью фотоакустического детектора и пламенно-ионизационного детекторов (ПИД) дало настолько различающиеся значения ОЛОС, что их было невозможно сопоставить. В такой ситуации целесообразным выглядит, приведенное в [27] предложение указывать тип детектора, с помощью которого получена величина ОЛОС, например $ОЛОС_{ПИД}$. Следствием этого может явиться введение нормативов на ОЛОС для каждого типа детекторов.

Важным требованием к детекторам, применяемым для измерения ОЛОС, является неселективность к органическим соединениям и отсутствие чувствительности к неорганическим соединениям. По совокупности характеристик наиболее пригодны для этой цели ПИД и фотоионизационные детекторы (ФИД), а также полупроводниковые металло-оксидные сенсоры (МОС). Возможно также применение некоторых других типов сенсоров, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям.

ПИД является основным детектором при измерении ОЛОС с помощью газовых хроматографов, поскольку имеет высокую чувствительность к большинству органических соединений. Приборы с ПИД надежны, имеют высокую стабильность измерений. Результаты измерений, полученные на приборах разных фирм, дают сопоставимые результаты. Однако газоанализаторы с ПИД не получили большого распространения, поскольку для работы этого детектора требуется источник водорода, что ограничивает возможности использования данных приборов. Поэтому в настоящее время в качестве приборов для прямого измерения ОЛОС они практически не применяются. Для этой цели в основном используются приборы, в которых установлены МОС и ФИД детекторы.

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ОЛОС

У всех газоанализаторов для измерения ОЛОС есть общая проблема, связанная с тем, что калибровка приборов проводится по одному веществу, а измеряется суммарная концентрация многих веществ. При этом перечисленные выше сенсоры имеют разную относительную чувствительность к детектируемым соединениям, что вносит ошибку в результаты измерений. Анализируемую смесь можно охарактеризовать неким средним коэффициентом относительной чувствительности, и при изменении состава анализируемой смеси этот коэффициент может меняться, что повлияет на показания прибора, о чем предупреждают некоторые изготовители [38]. Эту проблему пытаются решить, используя калибровку не по отдельному веществу, а по смеси, как это предложено в [17]. Такой подход, однако, непрактичен, поскольку стоимость многокомпонентных смесей высока, а состав смеси может изменяться во времени. Поэтому некоторые производители подбирают индивидуальное вещество, чувствительность сенсора к которому близка к средней чувствительности смеси [39].

Еще одна проблема состоит в том, что даже однотипные сенсоры разных изготовителей могут иметь различную относительную чувствительность к веществам, относящимся к ЛОС. Это затрудняет сравнение результатов, получаемых приборами разных фирм, что особенно характерно для МОС.

Ныне весьма распространенные приборы с МОС в [27] даже не рассматривались в качестве устройств для измерения ОЛОС, что было связано в первую очередь с нестабильностью характеристик сенсоров. Однако за двадцать лет – с 1997 года благодаря интенсивным исследованиям в области физики полупроводников и технологическому прогрессу произошло существенное улучшение характеристик сенсоров: стабильности, чувствительности, устойчивости к каталитическим ядам и другим факторам [40, 41].

В результате появилось новое поколение МОС. Ряд фирм выпускает или готовится к выпуску специальных моделей сенсоров, предназначенных для измерения малых концентраций ЛОС. Среди этих компаний Figaro, Sensirion, IDT, Alphasense. Известен опыт успешного применения газоанализаторов с МОС для мониторинга ОЛОС [42]. Современные сенсорные платформы

обеспечивают высокое качество получаемой информации и ее обработки [39, 43].

Проблема, связанная, с различной чувствительностью МОС разных производителей, обусловлена прежде всего различием материалов, используемых при изготовлении сенсора. Характеристики сенсора определяются множеством факторов, среди которых химический состав чувствительного слоя, кристаллическая структура, материал подложки, параметры системы нагрева. Естественно, что при таком количестве варьируемых параметров значения чувствительности сенсоров, производимых разными предприятиями, могут существенно различаться.

В качестве примера в таблице 5 приведены значения относительной чувствительности сенсоров трех типов к этанолу и ацетону, определенные для концентраций 1 ppm и 5 ppm. В качестве стандарта использован толуол.

Таблица 5. Относительная чувствительность приборов МОС

Производитель	Тип сенсора	Концентрация, ppm	Относительная чувствительность		Ссылки
			этанол /толуол	ацетон /толуол	
Sensirion	SGP 30	1	2,5	1,3	[39]
IDT	ZMOD4410	5	2,2	0,7	[43]
Winsen Sensor	MP801	1	1,4	1,5	[44]

По мере развития технологии появляются новые типы полупроводниковых структур, что также не способствует стандартизации характеристик сенсоров².

Различие в чувствительности МОС разных изготовителей к одним и тем же веществам может привести к несовпадению результатов измерений ОЛОС приборами, в которых эти сенсоры установлены. Впрочем, результатов сравнительных испытаний в литературе нет, а различие в относительной чувствительности не является препятствием при использовании МОС, например, в системах управления вентиляцией [46].

Наиболее часто, особенно в последнее время, для измерения ОЛОС используются газоанализаторы, оснащенные ФИД (фотоионизационные газоанализаторы). С практической точки зрения это объясняется, в частности, тем, что эти газоанализаторы много лет успешно применяются для контроля органических и неорганических соединений в воздухе рабочей зоны, и накоплен большой опыт их эксплуатации. Чувствительности ФИД достаточно для измерения ОЛОС, и, в отличие от ПИД, он не требует применения источника водорода.

Чувствительность ФИД зависит от многих факторов, в том числе от класса химического соединения. Он, например, имеет высокую

² Здесь следует отметить, что при разработке химических полупроводниковых сенсоров, предназначенных для измерения индивидуальных веществ, обычно ставят задачу увеличения селективности [45], а для сенсоров, предназначенных для измерения ОЛОС по причинам, изложенным выше, желательна была бы одинаковая чувствительность сенсоров.

чувствительность к ароматическим соединениям и в то же время нечувствителен к метану и оксидам углерода, которые являются мешающими соединениями при измерении ЛОС. Относительная чувствительность ФИД к индивидуальным веществам может различаться в несколько раз.

Коэффициенты относительной чувствительности ФИД в основном зависят от характеристик источника излучения, применяемого в ФИД – фотоионизационной лампы, и, в первую очередь, от отношения интенсивностей линий излучения в области вакуумного ультрафиолета. Физика процессов в газовом разряде внутри лампы такова, что лампы, даже производимые разными фирмами, имеют сходные спектры излучения. Это приводит к тому, что величины коэффициентов относительной чувствительности у разных приборов в основном близки между собой. В работе [47] предложена модель для оценки относительной чувствительности ФИД, приведены результаты расчетов коэффициентов по этой модели и имеющиеся в литературе экспериментальные данные по нескольким типам приборов. Частично они представлены в табл. 6. Именно близость значений коэффициентов относительной чувствительности является основой для получения сопоставимых результатов при использовании приборов разных фирм.

Таблица 6. Коэффициенты R относительной чувствительности ФИД с лампой 10,6 эВ

Вещество	R (относительно изобутилена)					
	Данные из литературы					Расчет [47]
	[48]	[49]	[50]	[51]	[52]	
Ацетон	1,17	0,9	1,1	1,1	0,7	1,15
Бензол	0,53	0,47	0,5	0,5	0,5	0,38
1-Бутен	1,5	0,9	0,8–1,0	0,9	1,3	1,07
Гексан	3	5,1	4,3	4,3	4,2	3,9
Гептан	2,2	2,8	3	2,6	2,1	2,20
Изооктан	1,1	1,2	1,1	1,4	1,1	0,64
Метилацетат	7	6,6	-	-	5,2	5,4
Нонан	1,4	1,4	1,5	2,0	1,3	1,05
Толуол	0,56	0,45	0,53	-	0,5	-
Циклогексан	0,9	0,8	0,8–0,9	0,8	0,8	0,66
Этилацетат	4,5	3,2	5,1	4,6	3,6	4,1
Этилбензол	0,56	0,47	0,55	0,5	0,5	0,39

В работе [53] проводились параллельные измерения ОЛОС с помощью газового хроматографа, оснащенного ПИД, и фотоионизационного газоанализатора на реальном объекте (вновь построенные апартаменты), и было получено удовлетворительное совпадение.

Более детальное сопоставление результатов измерения ОЛОС двумя методами было выполнено в [54], где использовались хромато-масс-спектрометр и высокоэффективный жидкостный хроматограф (для определения карбонильных соединений), а также фотоионизационный газоанализатор. Измерения проводились в нескольких помещениях вновь построенного здания

непосредственно после окончания строительства и спустя три месяца, что является типичным для контроля ОЛОС в строительстве. Начальные концентрации ОЛОС, измеренные с помощью лабораторных приборов, составляли от 1200 мкг/м³ до 2400 мкг/м³, что совпадало с результатами, полученными с помощью газоанализатора. Через три месяца величины ОЛОС снизились более, чем на порядок и появилось существенное различие (в 2–4 раза) в результатах прямых и лабораторных анализов. Вероятной причиной этого является изменение количественного и качественного состава загрязняющей смеси во времени, что отразилось и на результатах хроматографического анализа. Если в первой серии измерений доля неидентифицированных соединений составляла примерно 50%, то во второй серии их было существенно меньше.

Свойства газоанализатора с ФИД как эффективного монитора реализуются при управлении устройствами для отбора пробы с целью последующего лабораторного анализа. В работе [55] показания газоанализатора с ФИД применены для расчетов по математической модели, предсказывающей появление высоких концентраций ЛОС. На основании полученных предсказаний производится включение пробоотборного устройства.

Использование приборов прямого измерения имеет настолько большие эксплуатационные преимущества перед лабораторным анализом, что появляется все больше работ, в которых для измерения ОЛОС применяются только газоанализаторы, большинство из которых фотоионизационные. Приборы используются для измерения ОЛОС в торговых помещениях [56, 32], жилых и общественных помещениях, в том числе в детских садах [19, 57–59]. Появились также работы, в которых фотоионизационные газоанализаторы используются в медицинских исследованиях при изучении влияния ЛОС на параметры работы сердца [60, 61], при контроле загрязненности воздуха во время проведения анестезии [62].

Все это свидетельствует о расширении применения фотоионизационных газоанализаторов при измерении ОЛОС. Существующая приборная база делает эти измерения доступными, обеспечивая оперативное получение информации об уровне загрязненности помещений ЛОС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема контроля ЛОС в воздухе, возникшая в 50-е годы XX века, остается важной и в настоящее время, несмотря на тенденцию вывода наиболее токсичных соединений из технологических процессов, полупродуктов, готовых химических продуктов. Контроль концентрации ЛОС особенно актуален для замкнутых помещений, где концентрация ЛОС может быть значительно выше, чем в воздухе за пределами помещений.

Величина ОЛОС не может характеризовать опасность для здоровья человека, но позволяет оценить общую загрязненность и в этом качестве используется в качестве характеристики воздушной среды непромышленных помещений. В связи с этим во многих странах и организациях уже введены или

готовятся к введению нормативы на содержание ОЛОС в воздухе производственных помещений.

Лабораторные методы измерения ОЛОС, рекомендуемые в ряде работ и нормативных документов, трудоемки, дороги, требуют привлечения квалифицированного персонала и недоступны при массовом контроле. Использование газоанализаторов существенно уменьшает стоимость и упрощает выполнение измерений ОЛОС, делая их широкодоступными. Наблюдается рост применения таких приборов там, где есть источники ЛОС.

Принцип действия и характеристики фотоионизационных газоанализаторов позволяют успешно применять их для массовых измерений ОЛОС. Расширяющееся использование фотоионизационных газоанализаторов создает основу для введения нормативных значений ОЛОС, получаемых с помощью этих приборов.

Список литературы:

1. ГОСТ Р ИСО 16000-1-2007. Воздух замкнутых помещений. Часть 1. Отбор проб. Общие положения.
2. Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants. Official Journal of the European Communities L 309, 27.11.2001. P. 0022.
3. Technical Overview of Volatile Organic Compounds. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (дата обращения 20.04.2019).
4. ГОСТ 28246-2017. Материалы лакокрасочные. Термины и определения.
5. ГОСТ Р ИСО 16000-5-2009. Воздух замкнутых помещений. Часть 5. Отбор проб летучих органических соединений (ЛОС).
6. WHO, World Health Organization Indoor Air Quality: Organic Pollutants. EURO Reports and Studies No. 111. Copenhagen: WHO Reg. Office for Europe, 1989.
7. Воробейчик Е.Л. Дис. ... докт. биол. наук. Екатеринбург: ИЭРиЖ, 2004.
8. MacKenzie A.R., Harrison R.M., Colbeck I., Hewitt C.N. // Atmospheric Environment. Part A. General Topics. 1991. V. 25. No. 2. P. 351. DOI: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90306-R](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90306-R).
9. Volatile Organic Compounds. <https://iaqscience.lbl.gov/voc-summary> (дата обращения 20.04.2019).
10. Филина Л.П. // Труды Псковского политехнического института. 1999, № 3.1. С. 21.
11. Laor Y., Parker D.B., Page T. // Reviews in Chemical Engineering. 2014. V. 30. No. 2. P. 139. DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0026>.
12. Brown S.K., Sim M.R., Abramson M.J., Gray C.N. // Indoor Air. 1994. V. 4. No. 2. P. 123. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1994.tb01-2-00007.x>.
13. Indoor Air Quality Investigation. https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iii/otm_iii_2.html (дата обращения: 20.04.2019).
14. ГОСТ 30494-2011. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях.
15. СанПиН 2.1.2.2645-10. Санитарно-эпидемиологические требования к условиям проживания в жилых зданиях и помещениях (с изменениями на 27 декабря 2010 года).
16. Постановление Правительства РФ от 28.01.2006 № 47 от 24.12.2018 (Ред.от 24.12.2018) «Об утверждении положения о признании помещения жилым помещением, жилого помещения непригодным для проживания, многоквартирного дома аварийным и подлежащим сносу или реконструкции, садового дома жилым домом и жилого дома садовым домом».

17. *Molhave L., Clausen G., Berglund B. et al.* // Indoor Air. 1997. No. 7, P. 225. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1997.00002.x>.
18. *Sassi P.* // Proceedings of 9th Windsor Conference: Making Comfort Relevant. Cumberland Lodge, Windsor, UK, 7-10 Apr. 2016. P. 782.
19. *Chatzidiakou E.* Ph.D. Thesis. London: Bartlett Univ. College, 2014.
20. *Губернский Ю.Д., Новиков С.М., Калинин Н.В., Мацюк А.В.* // Санитария и гигиена. 2002. № 6. С. 27.
21. *Hodgson A.T., Wooley J.D., Daisey J.M.* // Air Waste. 1993. V. 43. No. 3. P. 316.
22. *Weschler C.J.* // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. P. 156. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.044.
23. Volatile Organic Compounds (VOC) Criteria for New Construction. White Paper Approved by AIHA Board: March 15, 2017. <https://www.aiha.org/government-affairs/PositionStatements/VOC%20White%20Paper.pdf> (дата обращения 20.04.2019).
24. *Salonen H.* Ph.D. Thesis. Helsinki: Finnish Institute of Occupational Health, 2009.
25. *Oppl R., Neuhaus T.* // Proceedings of Indoor Air 2008, Copenhagen, Denmark. P. 17. https://www.eurofins.com/media/2273/emission_limit_values_in_critical_discussion_953.pdf (дата обращения 20.04.2019).
26. *Poppendieck D.G., Ng L.C., Schlegel M.P., Persily A.K.* // Proceedings of 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate Conference, Hong Kong, 2014. <https://www.nist.gov/publications/long-term-air-quality-monitoring-net-zero-energy-residential-test-facility-designed> (дата обращения: 20.04.2019).
27. European Commission, Report 19, 1997. http://www.inive.org/medias/ECA/ECA_Report19.pdf (дата обращения: 20.04.2019).
28. *Holøs S.B., Yang A., Lind M. et al.* // International Journal of Ventilation. 2018. DOI: 10.1080/14733315.2018.1435026.
29. German Committee on Indoor Guide Values. <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/health/commissions-working-groups/german-committee-on-indoor-guide-values> (дата обращения: 20.04.2019).
30. *Bar Z., Jia C., Zhu T., Zhang J.* // Proceedings of Indoor Air 2002. <https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB7659.pdf> (дата обращения: 20.04.2019).
31. *Abdul-Wahab S.A., Fah En S.C., Elkamel A. et al.* // Atmospheric Pollution Research. 2015. V. 6. No. 5. P. 751. DOI: <https://doi.org/10.5094/APR.2015.084>.
32. *Chen Y.-Y., Sung F.-C., Chen M.-L. et al.* // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2016. No. 13. P. 1200. DOI: 10.3390/ijerph13121200.
33. Committee on Sick House Syndrome: Indoor Air Pollution, Progress Report No. 4. Summary of Discussions from the 8th to 9th Meetings. <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/kentoukai/rep-eng4.pdf> (дата обращения: 20.04.2019).
34. *Mečiarová L., Vilčeková S., Křídlová Burdová E., Kiselák J.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. No. 12. P. 1443. DOI: 10.3390/ijerph14121443.
35. *Mattinen M.-L., Tuominen J., Saarela K.* // Indoor Air. 1995. No. 5. P. 56. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1995.t01-1-00009.x>.
36. ГОСТ ISO 16000-6-2016 Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Тенах ТА с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПВД.
37. *Ayoko G.A., Wang H.* Volatile Organic Compounds in Indoor Air Pollution. Second Edition. Springer–Verlag, 2018.
38. Air Quality Sensors. <https://ams.com/air-quality-sensors> (дата обращения: 20.04.2019).
39. *Rüffer D., Hoehne F., Bühler J.* // Sensors. 2018. V. 18. No. 4. P. 1052. DOI: 10.3390/s18041052.

40. Mizsei J. // Proceedings of the 30th anniversary Eurosensors Conference – Eurosensors 2016, Budapest, Hungary. P. 221. <https://www.sciencedirect.com/journal/procedia-engineering/vol/168/suppl/C> (дата обращения: 20.04.2019).
41. Lin T., Lv X., Hu Z., Xu A., Feng C. // Sensors. 2019. V. 19. No. 2. P. 233. DOI: 10.3390/s19020233.
42. Hori H., Ishimatsu S., Fueta Y., Ishidao T. // Environ. Health Prev. Med. 2013. V. 18. No. 4. P. 285. DOI: 10.1007/s12199-012-0319-1.
43. ZMOD4410 Metal Oxide Gas Sensor for Indoor Air Quality. <https://www.idt.com/document/prb/zmod4410-metal-oxide-gas-sensor-indoor-air-quality-product-brief> (дата обращения: 20.04.2019).
44. MP905 Air-Quality Gas Sensor. <https://www.winsen-sensor.com/sensors/voc-sensor/mp905.html> (дата обращения: 20.04.2019).
45. Обвинцева Л.А. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 2. С. 113.
46. Herberger S., Herold M., Ulmer H. // Proceedings of 4th Int. Symposium on Building and Ductwork Air Tightness, 30 AIVC Conference Trends in High Performance Building, October, 1-2, 2009 Berlin, Germany. <https://pdfs.semanticscholar.org/c36d/8a0fd76c1c5c2939d91543d6805a5ba69f7c.pdf> (дата обращения: 20.04.2019).
47. Будович В.Л., Полотнюк Е.Б. Об относительной чувствительности фотоионизационного газоанализатора. <https://www.chromdet.ru/ru/librarys/articles-online/ob-otnositelnoj-chuvstvitelnosti-fotoionizatsionnogo-gazoanalizatora> (дата обращения: 20.04.2019).
48. Technical Note 09 Ion Science PID response factor. <https://www.ionscience.com/wp-content/uploads/2017/03/TA-02-Ion-Science-PID-Response-Factors-UK-V1.12.pdf> (дата обращения: 20.04.2019).
49. Technical Note TN-106 RAE Systems Inc. https://www.raesystems.com/sites/default/files/content/resources/Technical-Note-106_A-Guideline-for-Pid-Instrument-Response.pdf (дата обращения: 20.04.2019).
50. BW Technologies, GasAlertMicro 5 PID, Correction Factors, 3 January 2006. <https://www.yumpu.com/en/document/read/11799064/micro-5-pid-correction-factors-enviromed-detection-services/3> (дата обращения: 20.04.2019).
51. PID correction factor. <http://www.intlsensor.com/pdf/PIDcorrectionfactors.pdf> (дата обращения: 20.04.2019).
52. Application note TSI-148 (A4). <http://www.tsi.com> (дата обращения: 20.04.2019).
53. Kim K.H., Lee J.D., Hong Y.J., Choi Y.J. // Proceedings: Indoor Air 2005. P. 3400.
54. Noguchi M., Mizukoshi A., Yanagisawa Y., Yamasaki A. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016. V. 13. No. 5. P. 736. DOI: 10.3390/ijerph13070736.
55. Oka K., Iizuka A., Inoue Y. et al. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010. V. 7. No. 12. P. 4100. DOI: 10.3390/ijerph7124100.
56. Bocos-Bintintan V., Smolenschi A., Ratiu I.-A. // STUDIA UBB CHEMIA. 2016. V. LXI. No. 4. P. 203.
57. Vilčeková S., Apostoloski I.Z., Mečiarová L. et al. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. No. 1. P. 37. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph14010037>.
58. Noguchi M., Mizukoshi A., Yanagisawa Y. // AIJ Journal of Technology and Design. 2011. V. 17. No. 36. P. 577. DOI: 10.3130/aijt.17.577.
59. Senitkova I.J. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 245. P. 082027. DOI: 10.1088/1757-899X/245/8/082027.
60. Mizukoshi A., Kumagai K., Yamamoto N. et al. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010. V. 7. No. 12. P. 4127. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph7124127>.
61. Mizukoshi A., Kumagai K., Yamamoto N. et al. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. V. 12. No. 10. P. 12446. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph121012446>.

62. Потиевская В.И, Попов А.А, Ушаков И.Л. // Научно-практический медицинский рецензируемый журнал Доктор.Ру. Гинекология. 2015. № 11 (112). С. 22. <https://rusmg.ru/images/11-1.pdf> (дата обращения: 20.04.2019).

References:

1. GOST [State Standard] R ISO 16000-1-2007. Indoor air. Part 1. Sampling. General [in Russian].
2. Directive 2001/81/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants. Official Journal of the European Communities L 309, 27.11.2001. P. 0022.
3. Technical Overview of Volatile Organic Compounds. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (accessed 20.04.2019).
4. GOST [State Standard] 28246-2017. Coating materials. Terms and definitions [in Russian].
5. GOST [State Standard] R ISO 16000-5-2009. Indoor air. Part 5. Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs) [in Russian].
6. WHO, World Health Organization Indoor Air Quality: Organic Pollutants. EURO Reports and Studies No. 111. Copenhagen: WHO Reg. Office for Europe, 1989.
7. Vorobeychick E.L. Dr. habil. Thesis (Biology). Ekaterinburg, 2004 [in Russian].
8. MacKenzie A.R., Harrison R.M., Colbeck I., Hewitt C.N. // Atmospheric Environment. Part A. General Topics. 1991. V. 25. No. 2. P. 351. DOI: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90306-R](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90306-R).
9. Volatile Organic Compounds. <https://iaqscience.lbl.gov/voc-summary> (accessed 20.04.2019).
10. Filina L.P. Trudy Pskovskogo polytechn. instituta [Proceedings of Pskov Polytechnical Institute]. 1999. No. 3.1. P. 21 [in Russian].
11. Laor Y., Parker D.B., Page T. // Reviews in Chemical Engineering. 2014. V. 30. No. 2. P. 139. DOI: <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0026>.
12. Brown S.K., Sim M.R., Abramson M.J., Gray C.N. // Indoor Air. 1994. V. 4. No. 2. P. 123. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1994.t01-2-00007.x>.
13. Indoor Air Quality Investigation. https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iii/otm_iii_2.html (accessed 20.04.2019).
14. GOST [State Standard] 30494-2011. Residential and public buildings. Microclimate parameters for indoor enclosures [in Russian].
15. Sanitary Regulations and Norms SanPiN 2.1.2.2645-10. Sanitary and epidemiological requirements for living conditions in residential buildings and premises (amended on December 27, 2010) [in Russian].
16. On approval of provision declaring a building as a living room, a living space as space unsuitable for living, an apartment building as an emergency subject requiring demolition or reconstruction, a garden house as a residential house, and a residential house as a garden house. Decree of the Government of the Russian Federation of January 28, 2006, No. 47 (Revised on December 24, 2018) [in Russian].
17. Molhave L., Clausen G., Berglund B. et al. // Indoor Air. 1997. No. 7, P. 225. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1997.00002.x>.
18. Sassi P. // Proceedings of 9th Windsor Conference: Making Comfort Relevant. Cumberland Lodge, Windsor, UK, 7-10 Apr. 2016. P. 782.
19. Chatzidiakou E. Ph.D. Thesis. London: Bartlett Univ. College, 2014.
20. Gubernsky Yu.D., Novikov S.M., Kalinin N.V., Matsyuk A.V. // Sanitariya i gigiena [Sanitation and Hygiene]. 2002. No. 6. P. 27 [in Russian].
21. Hodgson A.T., Wooley J.D., Daisey J.M. // Air Waste. 1993. V. 43. No. 3. P. 316.
22. Weschler C.J. // Atmospheric Environment. 2009. V. 43. P. 156. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.044.

23. Volatile Organic Compounds (VOC) Criteria for New Construction. White Paper Approved by AIHA Board: March 15, 2017. <https://www.aiha.org/government-affairs/PositionStatements/VOC%20White%20Paper.pdf> (accessed 20.04.2019).
24. *Salonen H.* Ph.D. Thesis. Helsinki: Finnish Institute of Occupational Health, 2009.
25. *Oppl R., Neuhaus T.* // Proceedings of Indoor Air 2008, Copenhagen, Denmark. P. 17. https://www.eurofins.com/media/2273/emission_limit_values_in_critical_discussion_953.pdf (accessed 20.04.2019).
26. *Poppendieck D.G., Ng L.C., Schlegel M.P., Persily A.K.* // Proceedings of 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate Conference, Hong Kong, 2014. <https://www.nist.gov/publications/long-term-air-quality-monitoring-net-zero-energy-residential-test-facility-designed> (accessed 20.04.2019).
27. European Commission, Report 19, 1997. http://www.inive.org/medias/ECA/ECA_Report19.pdf (accessed 20.04.2019).
28. *Holøs S.B., Yang A., Lind M. et al.* // International Journal of Ventilation. 2018. DOI: 10.1080/14733315.2018.1435026.
29. German Committee on Indoor Guide Values. <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/health/commissions-working-groups/german-committee-on-indoor-guide-values> (accessed 20.04.2019).
30. *Bar Z., Jia C., Zhu T., Zhang J.* // Proceedings of Indoor Air 2002. <https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB7659.pdf> (accessed 20.04.2019).
31. *Abdul-Wahab S.A., Fah En S.C., Elkamel A. et al.* // Atmospheric Pollution Research. 2015. V. 6. No. 5. P. 751. DOI: <https://doi.org/10.5094/APR.2015.084>.
32. *Chen Y.-Y., Sung F.-C., Chen M.-L. et al.* // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2016. No. 13. P. 1200. DOI: 10.3390/ijerph13121200.
33. Committee on Sick House Syndrome: Indoor Air Pollution, Progress Report No. 4. Summary of Discussions from the 8th to 9th Meetings. <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/kentoukai/rep-eng4.pdf> (accessed 20.04.2019).
34. *Mečiarová L., Vilčeková S., Křídlová Burdová E., Kiselák J.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. No. 12. P. 1443. DOI: 10.3390/ijerph14121443.
35. *Mattinen M.-L., Tuominen J., Saarela K.* // Indoor Air. 1995. No. 5. P. 56. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1995.t01-1-00009.x>.
36. GOST [State Standard] R ISO 16000-5-2009. Indoor air. Part 6. Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID [in Russian].
37. *Ayoko G.A., Wang H.* Volatile Organic Compounds in Indoor Air Pollution. Second Edition. Springer-Verlag, 2018.
38. Air Quality Sensors. <https://ams.com/air-quality-sensors> (accessed 20.04.2019).
39. *Rüffer D., Hoehne F., Bühler J.* // Sensors. 2018. V. 18. No. 4. P. 1052. DOI: 10.3390/s18041052.
40. *Mizsei J.* // Proceedings of the 30th anniversary Eurosensors Conference – Eurosensors 2016, Budapest, Hungary. P. 221. <https://www.sciencedirect.com/journal/procedia-engineering/vol/168/suppl/C> (accessed 20.04.2019).
41. *Lin T., Lv X., Hu Z., Xu A., Feng C.* // Sensors. 2019. V. 19. No. 2. P. 233. DOI: 10.3390/s19020233.
42. *Hori H., Ishimatsu S., Fueta Y., Ishidao T.* // Environ. Health Prev. Med. 2013. V. 18. No. 4. P. 285. DOI: 10.1007/s12199-012-0319-1.
43. ZMOD4410 Metal Oxide Gas Sensor for Indoor Air Quality. <https://www.idt.com/document/prb/zmod4410-metal-oxide-gas-sensor-indoor-air-quality-product-brief> (accessed 20.04.2019).
44. MP905 Air-Quality Gas Sensor. <https://www.winsen-sensor.com/sensors/voc-sensor/mp905.html> (accessed 20.04.2019).

45. *Obvintseva L.A.* // Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal (Zhurnal Rossiskogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleeva) [Russian Chemical Journal (Mendeleev Chemistry Journal)]. 2008. V. LII. No. 2. P. 113 [in Russian].
46. *Herberger S., Herold M., Ulmer H.* // Proceedings of 4th Int. Symposium on Building and Ductwork Air Tightness, 30 AIVC Conference Trends in High Performance Building, October, 1-2, 2009 Berlin, Germany.
<https://pdfs.semanticscholar.org/c36d/8a0fd76c1c5c2939d91543d6805a5ba69f7c.pdf> (accessed 20.04.2019).
47. *Budovich V.L., Polotnyuk E.B.* On the relative sensitivity of photoionization gas analyzer.
<https://www.chromdet.ru/ru/librarys/articles-online/ob-otnositelnoj-chuvstvitelnosti-fotoionizatsionnogo-gazoanalizatora> [in Russian] (accessed 20.04.2019).
48. Technical Note 09 Ion Science PID response factor. <https://www.ionscience.com/wp-content/uploads/2017/03/TA-02-Ion-Science-PID-Response-Factors-UK-V1.12.pdf> (accessed 20.04.2019).
49. Technical Note TN-106 RAE Systems Inc.
https://www.raesystems.com/sites/default/files/content/resources/Technical-Note-106_A-Guideline-for-Pid-Instrument-Response.pdf (accessed 20.04.2019).
50. BW Technologies, GasAlertMicro 5 PID, Correction Factors, 3 January 2006.
<https://www.yumpu.com/en/document/read/11799064/micro-5-pid-correction-factors-enviromed-detection-services/3> (accessed 20.04.2019).
51. PID correction factor. <http://www.intlsensor.com/pdf/PIDcorrectionfactors.pdf> (accessed 20.04.2019).
52. Application note TSI-148 (A4). <http://www.tsi.com> (accessed 20.04.2019).
53. *Kim K.H., Lee J.D., Hong Y.J., Choi Y.J.* // Proceedings: Indoor Air 2005. P. 3400.
54. *Noguchi M., Mizukoshi A., Yanagisawa Y., Yamasaki A.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016. V. 13. No. 5. P. 736. DOI: 10.3390/ijerph13070736.
55. *Oka K., Iizuka A., Inoue Y. et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010. V. 7. No. 12. P. 4100. DOI: 10.3390/ijerph7124100.
56. *Bocoș-Bințișan V., Smolenschi A., Rațiu I-A.* // STUDIA UBB CHEMIA. 2016. V. LXI. No. 4. P. 203.
57. *Vilčeková S., Apostoloski I.Z., Mečiarová L. et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. No. 1. P. 37. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph14010037>.
58. *Noguchi M., Mizukoshi A., Yanagisawa Y.* // AIJ Journal of Technology and Design. 2011. V. 17. No. 36. P. 577. DOI: 10.3130/aijt.17.577.
59. *Senitkova I.J.* // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 245. P. 082027. DOI: 10.1088/1757-899X/245/8/082027.
60. *Mizukoshi A., Kumagai K., Yamamoto N. et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010. V. 7. No. 12. P. 4127. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph7124127>.
61. *Mizukoshi A., Kumagai K., Yamamoto N. et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. V. 12. No. 10. P. 12446. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph121012446>.
62. *Potievskaya V.I., Popov A.A., Ushakov I.L.* // Nauchnoprakticheskiy meditsinskiy retsenziruemyi zhurnal Doctor.ru. Ginekologiya [Scientific and practical medical peer-reviewed journal Doctor.Ru. Gynecology]. 2015. No. 11 (112). P. 22 [in Russian]
<https://rusmg.ru/images/11-1.pdf> (accessed 20.04.2019).

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF IMMOBILIZED METALLO-TETRAPYRROLE COMPLEXES IN HYDROGEN PEROXIDE MEDIA

A. V. Lobanov^{1,2}, and M. Ya. Melnikov³*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Moscow State Pedagogical University, Institute of Biology and Chemistry, Moscow, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

Received April 15, 2019

Abstract – Tetrapyrrolic macrocyclic compounds and their metal complexes are an important class of coordination compounds widely applied for development of materials with a broad range of functional properties, for example, highly sensitive redox systems for monitoring potentially toxic objects in solutions, or biocidal agents possessing an activity against pathogenic microorganisms, etc. The paper presents results of studying photocatalytic activity of silica immobilized metal-tetrapyrrole (i.e. tetraphenylporphyrin, phthalocyanine, and chlorophyll) complexes in hydrogen peroxide decomposition reaction. A linear correlation has been established between the photocatalytic activity of a number of *p*-, *d*⁰-, and *d*¹⁰-metal complexes of the studied macrocycles in the decomposition of hydrogen peroxide and their ability to generate a photopotential. These photophysical and photochemical characteristics are interrelated and can be used for evaluation and prediction of each other. In addition, the examined systems can be considered as a special treatment tool for destroying hazardous chemical compounds or harmful biological structures.

Keywords: photocatalytic activity, metal complexes, tetrapyrroles, hydrogen peroxide.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРРОЛОВ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

А. В. Лобанов^{1,2}, М. Я. Мельников³*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет», Институт биологии химии, Москва, Россия

³ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Химический факультет, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

Аннотация – Тетрапиррольные макроциклические соединения и их металлокомплексы являются важным классом координационных соединений, используемых для разработки материалов с широким спектром функциональных свойств, например, высокочувствительных сенсорных редокс-систем для мониторинга потенциально опасных объектов в растворах, или биоцидных материалов, активных в отношении патогенных микроорганизмов и др. В статье представлены результаты исследования фотокаталитической активности иммобилизованных на силикагелевой подложке металлокомплексов тетрафенилпорфирина, фталоцианина и хлорофилла в процессе разложения пероксида водорода. Установлена линейная корреляция между фотокаталитической активностью ряда *p*-, *d*⁰- и *d*¹⁰-металлокомплексов изученных макроциклов в разложении пероксида водорода и их способностью генерировать фотопотенциал. Эти свойства взаимосвязаны и могут быть использованы для оценки и предсказания друг друга. Кроме того, изученные системы могут рассматриваться как бинарные агенты для деструкции опасных химических веществ и биологических объектов.

Ключевые слова: фотокаталитическая активность, металлокомплексы, тетрапирролы, пероксид водорода.

INTRODUCTION

It is a common knowledge that a wide variety of vitally important biological and human medicine related processes proceed with the participation of tetrapyrrole molecules [1–4]. Photosensitive redox reactions involving metal-tetrapyrrole complexes and hydrogen peroxide are of special interest. Thus, photosynthesis photocatalyzed by chlorophyll, involves a step of donor electron interaction with carbon dioxide leading to the formation of energy-rich organic compounds along with oxygen generation [5]. Currently, it is anticipated that water molecules are oxidized to O_2 , while hydrogen peroxide is an intermediate product of water oxidation reaction [6]. It is noteworthy that H_2O_2 oxidation reaction is less endothermic than oxidation of water molecule [7]. Photodynamic therapy of cancer and other pathologies applies processes where metal-tetrapyrrole complexes produce singlet oxygen [8] and reactive oxygen species, among them stable hydrogen peroxide molecule [9]. Consequently, *in vivo* pharmacologically active tetrapyrroles can be able to interact with H_2O_2 likewise. Decomposition of hydrogen peroxide in aqueous and salt solutions can yield reactive oxygen species [10]. Therefore, this process is attractive as a potential biocidal treatment tool against a number of harmful cells and bacteria.

Creating artificial photochemical active systems can also be useful for studying coordination and photochemical interaction of metal complexes of tetrapyrroles and reactive oxygen species. It is known that certain metal complexes with tetrapyrrolic macrocycles are effective catalysts of H_2O_2 decomposition in dark [11]. In this work, a photocatalytic activity of metal complexes of tetraphenylporphyrin (TPP) and phthalocyanine (Pc) in the process of H_2O_2 decomposition has been studied. Special attention is paid to examining dependence between photocatalytic activity of metal tetrapyrroles and their photovoltaic properties, which had been studied previously [12, 13].

EXPERIMENTAL

Metal complexes of Pc were synthesized and purified in Organic Intermediates and Dyes Institute (Moscow, Russia). Metal complexes of TPP were prepared and characterized in Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia). Chlorophyll *a* (MgChl) was purchased from Acros Organics (Belgium). Identification and concentration measurements of dyes were performed by UV-Vis spectroscopy in quartz cells (1 cm) on spectrophotometer DR/4000V (HACH-Lange, USA). Hydrogen peroxide and sodium bicarbonate (both laboratory reagent grade, Reakhim, Russia) were used without additional purification.

Immobilization of tetrapyrrole metal complexes on silica L 40/100 (Chemapol) was carried out by adding silica (1 g) to the solutions of MgChl in acetone, complexes of tetraphenylporphyrin in chloroform, and metal phthalocyanines in DMF. Then, the suspensions were kept in the darkness until solvent evaporation. Samples were repeatedly washed out with distilled water and dried to a constant weight in vacuum-exicator over $CaCl_2$.

Kinetic experiments were performed after introducing 10 ml of bicarbonate buffers (pH 8.5) containing 0.2 M H_2O_2 and 200 mg of silica together with one of the supported metal complexes in a photochemical reactor. The obtained suspensions

were irradiated by visible light using a halogen lamp (150 W) with condenser and a system of lenses, with constant stirring. All experiments were conducted at 20°C. Concentration of H₂O₂ was determined by titration in 0.2 M H₂SO₄ medium using 0.01 N KMnO₄ solution.

Quantum chemical calculations of H₂O₂ complexes were performed using 6-31G** procedure in the DFT-approximation with PBE1PBE exchange-correlation functional by Gaussian 03 program [14].

RESULTS AND DISCUSSION

Photocatalytic activity in the H₂O₂ decomposition reaction was revealed for both silica immobilized metal complexes of chlorophyll, and silica immobilized metal complexes of tetraphenylporphyrin and phthalocyanine. Kinetic parameters of photocatalytic activities are presented in the table.

Table. Kinetic parameters of photocatalytic activity of silica immobilized metal complexes of tetrapyrroles in H₂O₂ decomposition reaction (pH 8.5)^a

Metal complex	v_{im}^d , $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	N/V , $\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$	$k_{ob}\cdot 10^5$, s^{-1}	k_{ef} , $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
MgChl	52	1.03	6.59	0.064
CrTPP	66	1.32	2.27	0.018
CuTPP	56	1.11	2.27	0.020
ZnTPP	55	1.10	4.35	0.040
CdTPP	52	1.03	0.60	0.006
SnTPP ^b	52	1.03	1.11	0.011
FeTPP ^b	21	0.41	18.0	0.439
MgTPP	49	0.98	5.0	0.051
YbTPP ^c	57	1.14	1.82	0.016
ZnPc	55	1.10	6.27	0.057
AlPc ^b	45	0.90	3.96	0.044
GaPc ^b	45	0.90	4.14	0.046
InPc ^b	45	0.90	5.49	0.061
MnPc	55	1.10	54.5	0.495
FePc	48	0.96	39.4	0.410
SiPc ^b	45	0.90	2.52	0.028
SnPc	45	0.90	2.88	0.032
VOPc	45	0.90	2.34	0.026

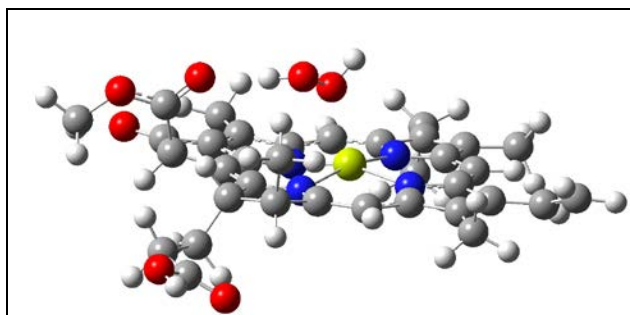
^a k_{ef} is the effective rate constant, N is the number of moles of (photo)catalyst, V is the volume of the reaction solution, k_{ob} is the observed rate constant which can be expressed as $k_{ef}(N/V)^n$ given that the rate of H₂O₂ decomposition $w = k_{ef}(N/V)^n [\text{H}_2\text{O}_2]^m$, where N/V , n and m are equal to 1 and do not change. The catalyst turnover number (TN) corresponds to the number of moles H₂O₂ per one mole of (photo)catalyst per hour. ^bThe coordination sphere of the metal (element) ion also includes one (for Fe^{III}, Al^{III}, Ga^{III}, In^{III}) or two (for Sn^{IV}, Si^{IV}) chloride anions. ^cYtterbium ion additionally comprises one molecule of acetylacetonate as extraligand on the third valence. ^dAmount of metal complex deposited per 1 g of silica.

Decomposition of H_2O_2 caused by visible light irradiation can be observed for all metal complexes studied. Tetrapyrrolic complexes with Fe^{III} , Mn^{II} , Cr^{II} , and Cu^{III} are active in H_2O_2 decomposition in the darkness. Catalytic activity of these tetrapyrrolic non-transition metal complexes does not change under the visible light irradiation. Complexes of TPP with magnesium, zinc, chlorophyll, as well as Pc complexes with zinc and non-transition metals of the IIIA group are found to be the most active in the process of H_2O_2 decomposition. It should be noted that the observed surface amount of metal complexes was much higher than a monolayer level quantity. Thus, the experimental kinetic data describe the cooperative activity of aggregates of metal-tetrapyrrole complexes immobilized on silica particles. It is important to note that aggregation of tetrapyrroles does not practically cause a decrease in coordination of hydrogen peroxide molecules and, consequently, does not affect the rate of H_2O_2 decomposition.

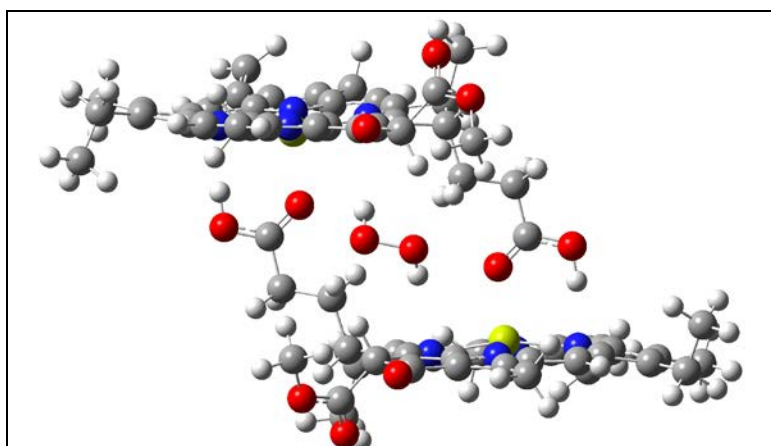
Indeed, quantum chemical calculations show that monomeric Chl, dimer, and trimer of Chl molecule model efficiently coordinate H_2O_2 molecule. Optimized structures of monomer ($\text{Chl}\dots\text{H}_2\text{O}_2$), dimer ($\text{Chl}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Chl}$), and trimer ($\text{Chl}\dots\text{H}_2\text{O}_2\dots\text{Chl}\dots\text{Chl}$) complexes of chlorophyll model with H_2O_2 are shown in Fig. 1. The calculated binding energy values for the complexes of chlorophyll monomer, dimer, and trimer with the hydrogen peroxide molecule are 72, 69, and 52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. In addition, quantum chemical calculations demonstrate that although there can exist a plenty of local energy minima for binary systems of metal complexes and hydrogen peroxide, an arrangement of these small molecules in the vicinity of the metal ions of the complex is presumably the most energetically favourable position.

Earlier, a series of experiments studying the effect of Becquerel on photoelectrodes modified with various metal complexes of tetraphenylporphyrins and phthalocyanines was carried out to determine their activity in generating photopotential [12, 13]. A comparative analysis made in this work allowed to put forward a hypothesis of linear correlation between photoelectrochemical and photocatalytic properties of p -, d^0 -, and d^{10} -metal complexes of TPP and Pc, which was confirmed, as can be seen in Fig. 2.

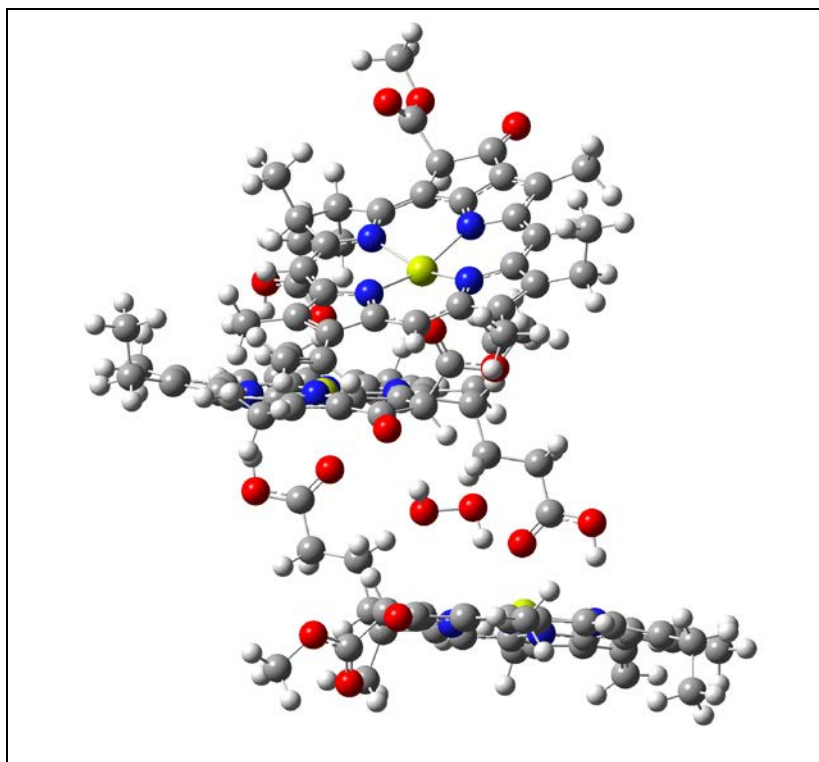
Meanwhile, no similar correlation was observed for the tetrapyrrolic complexes with other transition metals. Thus, the similarity between photovoltaic and photocatalytic properties of metal porphyrins exists only in the case of d^0 - and d^{10} -metal complexes of porphyrins and phthalocyanines which are capable to generate long-lived triplet excited states with high quantum yield [15]. Consequently, these characteristic properties are interrelated and can be used for evaluation and prediction of each other. For example, a difference between rates of dark and light-induced decomposition of H_2O_2 could be a key evaluation parameter in developing molecular devices converting solar energy to chemical generation of reactive oxygen species. Ultimately, the studied systems can be considered as binary agents applied for destroying hazardous chemical compounds or harmful biological structures.



a



b



c

Fig. 1. The most energetically favourable structures of three types of coordination complexes: Chl...H₂O₂ (*a*), Chl...H₂O₂...Chl (*b*), and Chl...H₂O₂...Chl...Chl (*c*) found according to quantum chemical calculations.

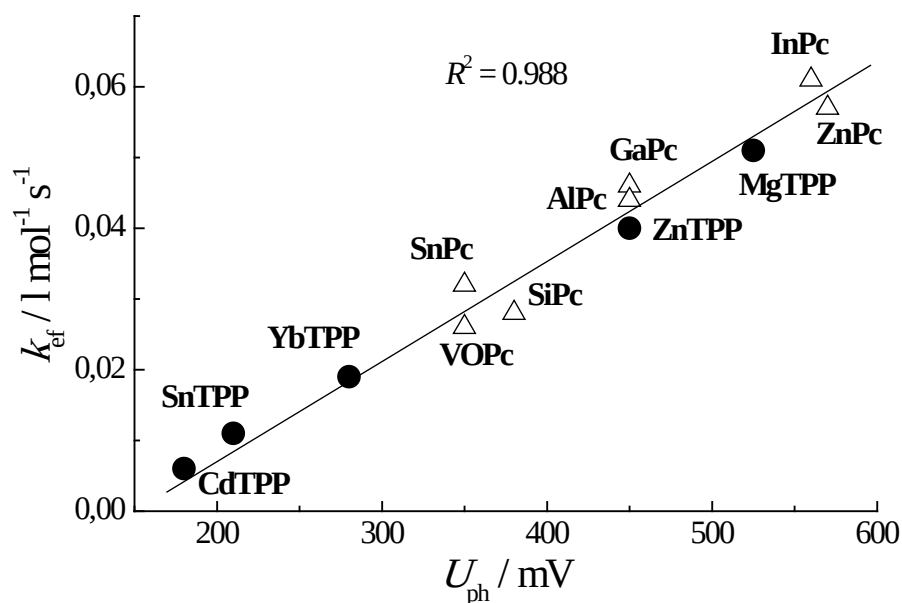


Fig. 2. Linear correlation between photocatalytic activity of metal complexes of tetraphenylporphyrin (circles) and phthalocyanines (triangles) and their photopotential generation ability.

CONCLUSION

In summary, a series of artificial chemically and photochemically active systems with hydrogen peroxide participation were prepared. The silica immobilized metal complexes of chlorophyll, porphyrins, and phthalocyanines were found to exhibit a photocatalytic activity in the reaction of H_2O_2 decomposition. In general, a linear correlation was revealed for the first time between the photovoltaic and photocatalytic properties of d^0 - and d^{10} -metal complexes of tetrapyrroles. Eventually, decomposition of hydrogen peroxide photocatalyzed by tetrapyrrolic metal complexes can be used for generating reactive oxygen species. On the one hand, the obtained data are important for the development of processes converting solar energy into the synthesis of reactive intermediates. On the other hand, the results are of interest for studying intracellular biochemical processes involving pharmacologically active metal complexes.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was carried out within the State Assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme 0082-2018-0006, registration code AAAA-A18-118020890097-1).

References:

1. Lobanov A.V., Gromova G.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // *Him. bezop.* 2017. V. 1. No. 1. P. 54 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11431.
2. Bannikova D.A., Kononenko A.B., Lobanov A.V. // *Him. bezop.* 2017. V. 1. No. 2. P. 88 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10983.

3. Lobanov A.V., Olkhov A.A., Popov A.A. // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 2. P. 78 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14104.
4. Lobanov A.V., Nagovitsyn I.A., Chudinova G.K. // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 2. P. 119 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14109.
5. Clayton R.K. *Photosynthesis: Physical mechanisms and chemical patterns*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. 281 p.
6. Hillier W., Wydrzynski T. // *Biochimica et Biophysica Acta*. 2001. V. 1503. No. 1-3. P. 197. DOI: 10.1016/S0005-2728(00)00225-5.
7. Lobanov A.V., Kholuiskaya S.N., Komissarov G.G. // *Doklady Physical Chemistry*. 2004. V. 399. No. 1-3. P. 266. DOI: 10.1023/B:DOPC.0000048071.52900.f4.
8. Tanielian C., Schweitzer C., Mechin R. et al. // *Free Radical Biology and Medicine*. 2001. V. 30. P. 208. DOI: 10.1016/S0891-5849(00)00460-3.
9. Komagoe K., Katsu T. // *Analytical Sciences*. 2006. V. 22. No. 2. P. 255. DOI: 10.2116/analsci.22.255.
10. Lobanov A.V., Rubtsova N.A., Vedeneva Yu.A. et al. // *Doklady Chemistry*. 2008. V. 421. No. 2. P. 190. DOI: 10.1134/S0012500808080065.
11. Ensing B., Buda F., Baerends E.J. // *Journal of Physical Chemistry A*. 2003. V. 107. No. 30. P. 5722. DOI: 10.1021/jp0267149.
12. Ilatovskii V.A., Shaposhnikov G.P., Dmitriev I.B. et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry. A*. 1999. V. 73. P. 1855.
13. Ilatovskii V.A., Shaposhnikov G.P., Dmitriev I.B. et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry. A*. 1999. V. 73. P. 2026.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. *Gaussian 03 (ReVision A.1)*. Pittsburgh: Gaussian Inc., PA, 2003.
15. Darwent J.R., Douglas P., Harriman A. et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. 1982. V. 44. P. 83. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80518-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80518-4).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОМАССЫ И РЕСУРСОВ ЭКОСИСТЕМЫ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННЫХ НЕГАТИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

М. В. Зильберман, М. В. Черепанов*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение «Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем» (ФГБУ УралНИИ «Экология»), г. Пермь, Россия, *e-mail: zilberman@ecology.perm.ru

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований в рамках расширенной динамической модели, описывающей взаимодействие биомассы экологической системы и ресурсов в ситуации меняющегося внешнего воздействия. В основе этой модели лежит представление о том, что экологическая система способна накапливать ресурсы, необходимые для собственного существования в той области пространства, в котором локализована данная система. Показано, что случайный процесс изменения уровня негативного воздействия порождает изменения плотности биомассы и ресурсов в системе. При этом возможны два принципиально различных сценария поведения системы. В первом случае плотность биомассы и ресурсов остаются в области устойчивости в течение неопределенно долгого времени. Во втором случае происходит выход параметров состояния из этой области и последующая деградация системы.

Ключевые слова: экологическая система, биомасса, ресурсы, негативное воздействие, динамическая модель.

MODELLING INTERACTION OF BIOMASS AND ECOSYSTEM RESOURCES UNDER CONDITIONS OF VARIABLE NEGATIVE IMPACT

M. V. Zilberman, and M. V. Cherepanov*

Federal State Budgetary Institution Ural State Scientific Research Institute of Regional Ecological Problems, Perm, Russia, *e-mail: zilberman@ecology.perm.ru

Received April 16, 2019

Abstract – Research results are presented in terms of an extended dynamic model describing the interaction of biomass of an ecological system and its resources in a situation of variable external inputs. The model is based on the fact that an ecological system is able to accumulate resources necessary for its own existence in the space area of its localization. It has been shown that a random process of changing the level of negative impact generates changes in the density of biomass and resources of the system. In this context, two fundamentally different scenarios of the system behavior are possible. In the first case, the density of biomass and resources is maintained in the sustainable area for an indefinitely long period of time. In the second case, the parameters of the state fall outside of this area followed by degradation of the system.

Keywords: ecological system, biomass, resources, negative impact, dynamic model.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросам создания благоприятной окружающей среды в настоящее время уделяется значительное внимание. Согласно [1], благоприятная окружающая среда – это «окружающая среда, качество которой обеспечивает устойчивое функционирование естественных экологических систем, природных и природно-антропогенных объектов». В реальных условиях любая экологическая система во время своего существования подвергается комплексу негативных воздействий природного и антропогенного характера. Поэтому оценка качества окружающей среды должна основываться на оценке устойчивости данной экосистемы к данному комплексу воздействий. Понятно, что такая оценка подразумевает наличие набора данных о состоянии конкретного природного объекта и способов сравнения этого набора данных с некоторым набором допустимых значений.

При этом необходимо отметить, что большинство экспериментальных методов, применяемых для изучения состояния природной среды, были в свое время разработаны для оценки потенциала тех или иных природных ресурсов, например, сельскохозяйственных угодий, лесных массивов, источников водоснабжения и т.д. Нормативы качества природных сред, используемые в Российской Федерации, носят в подавляющем большинстве случаев санитарно-гигиенический характер и в силу этого предназначены скорее для защиты населения от негативных последствий хозяйственной деятельности, чем защиты окружающей среды от антропогенных воздействий.

Традиционным подходом к экспериментальным исследованиям влияния антропогенного воздействия на окружающую среду является изучение того или иного набора характеристик на исследуемом участке, подвергающемся неким воздействиям, и сравнение полученного набора данных с аналогичным набором, характеризующим фоновый участок.

Такой подход позволяет делать статистически обоснованные выводы о сходстве или различии между исследуемым и фоновым участками. В то же время он не создает возможностей для оценки различий риска потери устойчивости экологической системы, поддерживаемой исследуемым и фоновым участками.

В предыдущей работе [2] нами была предложена динамическая модель, описывающая взаимодействие биомассы и ресурсов в экологической системе. В качестве параметров состояния системы рассматривались плотность биомассы и плотность ресурсов. В качестве параметров, определяющих характер эволюции этой системы, использовались: зависимость плотности биомассы от плотности ресурсов и кинетические коэффициенты, определяющие скорость процесса роста биомассы, скорость восполнения ресурсов за счет отмершей биомассы и скорость потерь ресурсов за счет абиотических процессов. Кроме того, модель позволяла учитывать внешние негативные воздействия на нее как некоторые постоянные величины.

В настоящей работе нами рассматривается расширение этой модели применительно к ситуации меняющегося внешнего воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным содержанием данной работы являлись модельные расчеты решений системы дифференциальных уравнений. В качестве расчетной схемы использовалась схема Эйлера [3]. При этом разностная схема конструировалась таким образом, чтобы обеспечить вычислительную устойчивость при любой величине шага. Моделирование случайного процесса проводилось в соответствии с рекомендациями, изложенными в [4]. Для сравнения результатов расчетов, выполненных при различных значениях параметров системы уравнений, использовались средние значения плотности биомассы и ресурсов, а также коэффициенты вариации этих величин, определяемые как отношение стандартного отклонения к среднему значению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основное уравнение системы представлено выражением (1). В соответствии с этим выражением скорость изменения плотности биомассы пропорциональна произведению плотности биомассы и разности между достигнутой плотностью биомассы и той плотностью, которая может быть достигнута при имеющихся в системе ресурсах.

Изменение плотности ресурсов определяется разностью скоростей восполнения ресурсов, принятой пропорциональной плотности биомассы и потери ресурсов за счет абиотических процессов, принятой пропорциональной плотности ресурсов.

Интенсивность негативного воздействия на систему представляли как случайный процесс, заданный его средним значением, дисперсией и видом автокорреляционной функции.

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = a \cdot N \cdot \left(f(R) \cdot g(t) - \frac{N}{N_{max}} \right) \\ \frac{dR}{dt} = b \cdot N - c \cdot R \end{cases}, \quad (1)$$

где

N – плотность биомассы,

R – плотность ресурсов,

N_{max} – максимальная плотность биомассы при полной обеспеченности ресурсами,

a – скорость роста биомассы в отсутствии ограничений,

b – скорость восполнения ресурсов за счет отмершей биомассы,

c – скорость потерь ресурсов,

$f(R)$ – функция, изменяющаяся от 0 до 1 при росте плотности ресурсов от 0 до ∞ ,

$g(t)$ – функция, описывающая негативное влияние (значения в интервале от 0 до 1).

Для удобства дальнейшего анализа система (1) была преобразована к безразмерному виду (2) за счет замены переменных $u = N/N_{max}$, $v = R/R_{0,5}$ и $\tau = t \cdot a$.

$$\begin{cases} \frac{du}{d\tau} = u \cdot (f(v) \cdot g(t) - u) \\ \frac{dv}{d\tau} = \beta \cdot (u - \gamma \cdot v) \end{cases}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} u = N/N_{\max} & \quad - \text{безразмерная плотность биомассы} \\ v = R/R_{0,5} & \quad - \text{безразмерная плотность ресурсов} \\ \tau & \quad - \text{безразмерное время} \\ R_{0,5} & \quad - \text{плотность ресурсов, соответствующая условию} \\ & \quad f(R) = 0,5 \\ \beta = \frac{b \cdot N_{\max}}{a \cdot R_{0,5}} & \quad - \text{параметр скорости восстановления ресурсов} \\ \gamma = \frac{c \cdot R_{0,5}}{b \cdot N_{\max}} & \quad - \text{параметр скорости потерь ресурсов.} \end{aligned}$$

Отметим, что факторы, определяющие переход к безразмерным параметрам, имеют различную физическую природу. Так, максимальная плотность биомассы ($N_{\max}$), плотность ресурсов, обеспечивающая плотность биомассы, равную половине максимальной ($R_{0,5}$), параметр скорости регенерации ресурсов (β) и параметры, обуславливающие зависимость $f(v)$, определяются, в основном, биологическими характеристиками экосистемы. Функция $g(t)$ отображает совместное негативное воздействие природных и антропогенных факторов и зависит в основном от природно-климатических условий и антропогенной нагрузки. Параметр скорости потери ресурсов связан с характеристиками почвенного покрова, в частности, с коэффициентом фильтрации и водным режимом.

Функция $f(R)$ в уравнении (1) определяет максимальную плотность биомассы, которую система может поддерживать при заданном значении плотности ресурсов. Существенной особенностью этой функции является то, что основные ее изменения происходят в относительно узком интервале значений. Действительно, малая плотность ресурсов может оказаться недостаточной для поддержания экологической системы, а при высокой плотности ресурсов ее влияние на плотность биомассы окажется незначительным. Например, в работе [5] приведена шкала обеспеченности растений легкоусвояемыми формами азота для почв Западной Сибири, согласно которой, очень низкой степени обеспеченности легкогидролизуемым азотом соответствует его содержание в почве менее 30, а высокой – 90 и более мг/кг.

Для обеспечения возможности решения системы (2) зависимость $f(R)$ было необходимо аппроксимировать той или иной гладкой функцией. К этой функции предъявлялись следующие очевидные требования:

- Функция должна сохранять конечные значения при любой плотности ресурсов.
- При нулевой плотности ресурсов функция должна быть равна нулю.

- Основные изменения значений функции должны приходиться на ограниченный интервал изменения плотности ресурсов.

Перечисленным требованиям соответствует функция (3)

$$f(R) = \text{lognorm}(R, \mu, \sigma), \quad (3)$$

где

$\text{lognorm}(R, \mu, \sigma)$ – интегральная логнормальная функция,
 R – аргумент интегральной логнормальной функции,
 μ, σ – параметры интегральной логнормальной функции.

Отметим, что, согласно [6], величина функции (3) равна 0,5 при соблюдении условия $\ln(R) = \mu$. Поэтому для системы с безразмерными переменными (2) в качестве зависимости между плотностями биомассы и ресурсов использовалась выражение (4)

$$f(v) = \text{lognorm}(v, 0, \sigma), \quad (4)$$

где

$\mu,$ – параметры логнормального распределения.
 σ

Зависимость (4) допускает двоякое толкование. Ее можно интерпретировать и как реакцию одного из биологических видов, входящих в состав экологической системы, и как реакцию суммарной биомассы системы на изменение плотности ресурсов. Во втором случае изменение биомассы системы может происходить как за счет изменения продуктивности отдельных видов, так и за счет изменения видового разнообразия.

Отметим, что при уменьшении параметра σ выражение (4) все в большей и большей степени приближается к ступенчатой функции, значение которой равно нулю при значении аргумента меньше единицы и единице в противоположном случае.

В работе [2] было показано, что в условиях постоянного уровня внешнего воздействия система, описываемая выражением (2), при использовании в качестве $f(v)$ выражения (4) может иметь до трех стационарных состояний.

Значения переменных u и v , соответствующих этим стационарным состояниям, определяются системой алгебраических уравнений (5)

$$\begin{cases} g \cdot \text{lognorm}(v, 0, \sigma) - u = 0 \\ u - \gamma \cdot v = 0 \end{cases}, \quad (5)$$

где

g – постоянное во времени внешнее воздействие.

Как в работе [2], так и в настоящей работе допустимыми значениями параметра g являлся интервал от 0 до 1. При этом наиболее благоприятным значением для биомассы являлся случай $g = 1$, а наименее благоприятным – $g = 0$.

Графическое представление зависимостей u от v для уравнений, входящих в систему (5), представлено на рисунке 1.

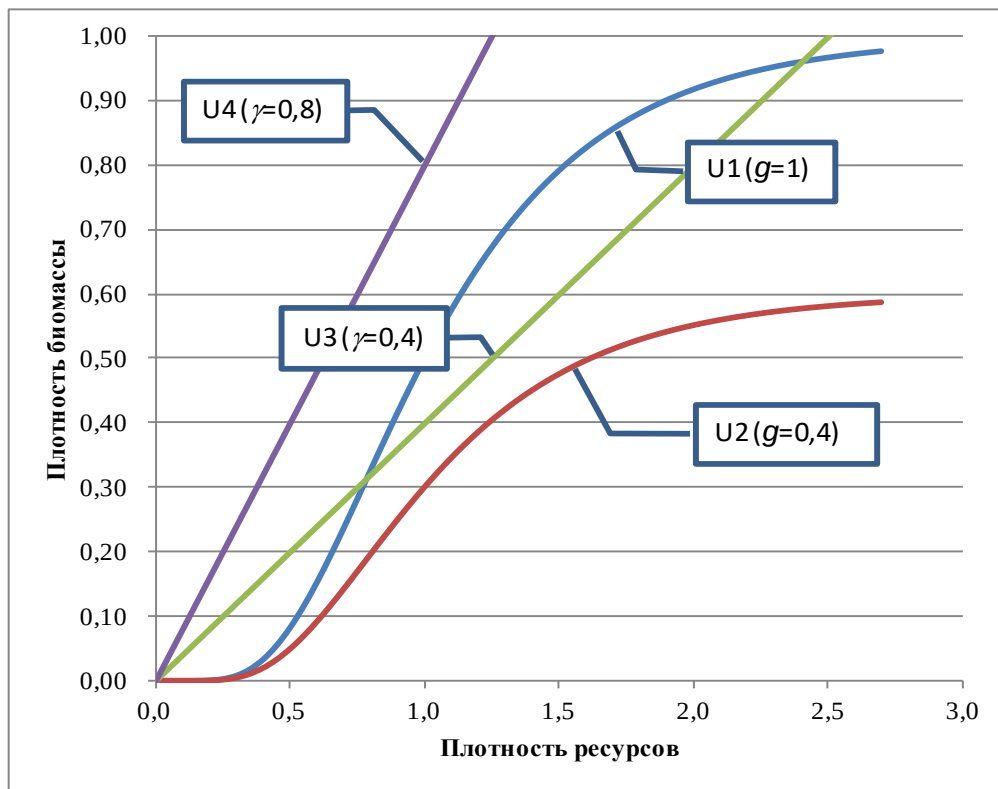


Рис. 1. Графическое представление зависимостей u от v для уравнений, входящих в систему (5).

Кривые U1 и U2 соответствуют первому уравнению системы (5) и вычислены для величины $\sigma = 0,5$ и величин g , равных 1 и 0,4, соответственно. Кривые U3 и U4 соответствуют второму уравнению системы (5) и вычислены для γ , равных 0,8 и 0,4, соответственно.

Стационарным состояниям соответствуют пересечения кривых, вычисленных по первому уравнению системы (5) и прямых, вычисленных по второму уравнению этой же системы. Как видно из рисунка 1, стационарные состояния с ненулевой плотностью биомассы и ресурсов возможны только при определенном сочетании параметров g , σ и γ , входящих в систему уравнений (5). Это условие может быть определено неравенством (6):

$$\frac{\gamma}{g} \leq \max \left(\frac{\log \text{norm}(v, 0, \sigma)}{v} \right). \quad (6)$$

Отметим, что при соблюдении равенства левой и правой частей выражения (6), система (2) имеет одно стационарное состояние с ненулевой плотностью биомассы и ресурсов, а в том случае, если левая часть меньше правой — два таких состояния.

Существенно, что из этих стационарных состояний только верхнее является устойчивым.

В работе [2] нами было показано, что в том случае, когда система (2) имеет два стационарных состояния с ненулевой биомассой, вся область возможных состояний системы разбивается на две подобласти, причем граница между этими областями проходит через нижнюю стационарную точку. При

этом, если начальные условия принадлежат одной из этих областей, которую в данной работе мы будем называть областью устойчивости, решение системы (2) сходится к не меняющемуся во времени результату, соответствующему верхнему стационарному состоянию. В том случае, если начальные условия принадлежат другой области (области деградации), то эволюция системы сводится к полной потере биомассы и ресурсов.

Схематически эта ситуация изображена на рисунке 2.

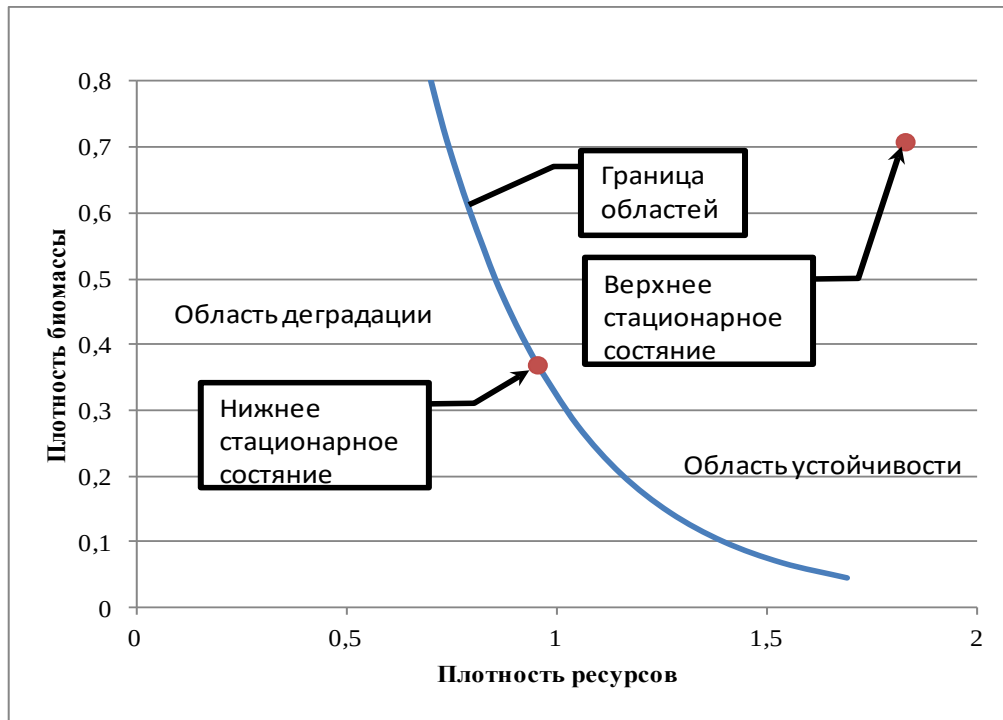


Рис. 2. Разделение области состояний.

Схема, представленная на рисунке 2, предполагает, что негативное воздействие на экологическую систему остается постоянным. В реальных условиях это предположение заведомо не выполняется уже потому, что всегда имеет место вариация погодных условий.

Случайный процесс изменения уровня негативного воздействия порождает изменения плотности биомассы и ресурсов в системе. При этом возможны два принципиально различных сценария поведения системы, как это показано на рисунке 3. В первом случае плотность биомассы и ресурсов остаются в области устойчивости в течение неопределенно долгого времени. Во втором случае происходит выход параметров состояния из этой области и последующая деградация системы.

Как видно из рисунка 3, вероятность выхода параметров состояния системы из области устойчивости тем больше, чем больше амплитуда колебаний значений этих параметров и тем меньше, чем больше расстояние между стационарными состояниями.

Исследование отклика системы, описываемой выражением (2), на изменения уровня негативного воздействия и является основной целью данной работы. Основным способом исследования служило численное решение

системы (2) при различных предположениях об изменении интенсивности негативного воздействия во времени. При этом в качестве результатов расчетов рассматривались статистические характеристики полученных решений.

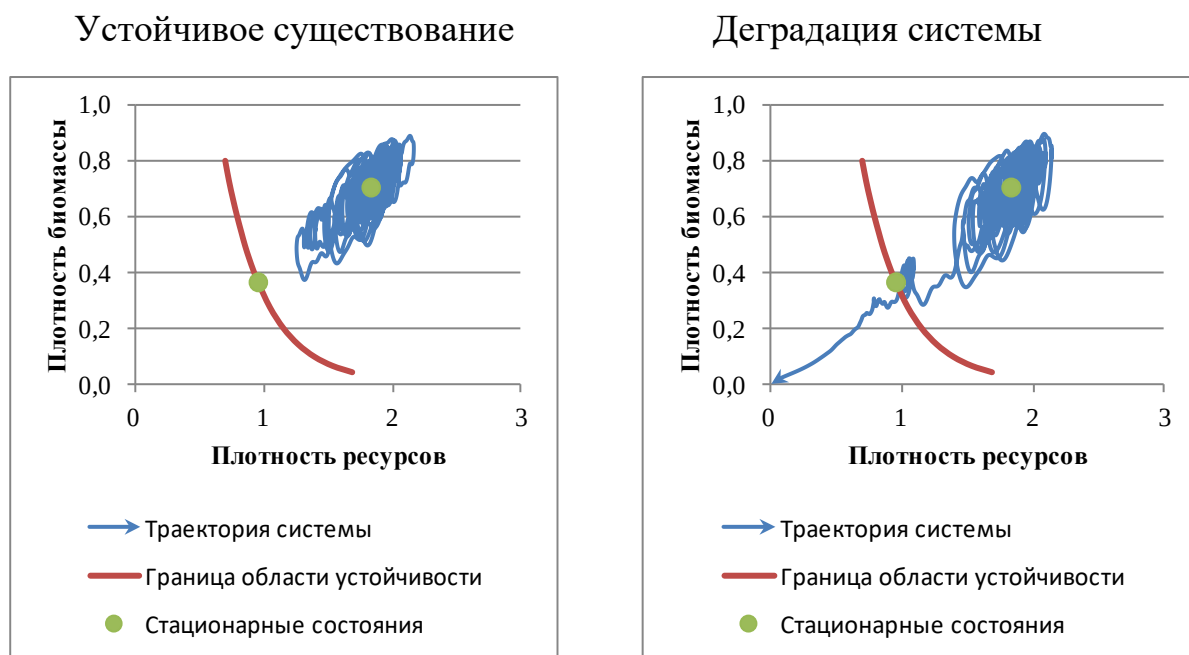


Рис. 3. Сценарии поведения системы.

Как уже указывалось, внешние воздействия на экологическую систему являются совокупностью природных и антропогенных воздействий. Задача установления однозначных связей между наблюдаемыми воздействиями (температура, количество осадков, освещенность, загрязнение природных сред и т.д.) и функцией $g(t)$, такой, какой она определена в выражениях (1) и (2), представляется абсолютно безнадежной. Поэтому задачей было установление связей между статистическими характеристиками полученных решений и параметрами случайного процесса.

При всех последующих расчетах в качестве распределения вероятностей использовали Бета-распределение, что автоматически обеспечивало интервал значений $g(t)$ 0 до 1. При этом также обеспечивалась возможность за счет варьирования параметров Бета-распределения задавать определенные значения среднего и дисперсии для моделируемого случайного процесса.

Первым вопросом, который предполагалось изучить, был вопрос о том, влияет ли вид корреляционной функции на результаты модельных расчетов.

В качестве модельных автокорреляционных функций использовались выражения, перечисленные в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, все автокорреляционные функции, перечисленные в ней, зависят только от одного параметра (α), однако для разных автокорреляционных функций одним и тем же значениям α соответствуют разные по величине интервалы корреляции. Поэтому при проведении расчетов с использованием автокорреляционных функций, перечисленных в таблице 1, величина α подбиралась так, чтобы максимальные

интервалы корреляции, определяемые как время, при котором абсолютная величина автокорреляционной функции превышает значение 0,01, оказывались равными друг другу.

Таблица 1. – Модельные автокорреляционные функции

№ п/п	Вид автокорреляционной функции
1	$\exp(-\alpha \cdot \tau)$
2	$\exp(-\alpha \cdot \tau) \cdot (1 + \alpha \cdot \tau)$
3	$\exp(-\alpha \cdot \tau) \cdot (1 - \alpha \cdot \tau)$
4	$\exp(-\alpha \cdot \tau) \cdot (1 + \alpha \cdot \tau + \alpha^2 \cdot \tau^2/3)$

Для автокорреляционных функций, перечисленных в таблице 1, была выполнена серия расчетов, в которых варьировалась величина коэффициента вариации воздействия. Расчеты выполнялись для следующего набора параметров: средний уровень воздействия принимался равным 0,8, а параметры β , γ и σ – 0,4, 0,387 и 0,5, соответственно.

В ходе этих расчетов величину коэффициента вариации увеличивали от 0,1 до тех пор, пока все результаты расчетов оставались в границах области устойчивости системы, вычисленной, исходя из среднего уровня воздействия и параметров, значения которых перечислены выше. Результаты этой серии расчетов представлены на рисунках 4 и 5.

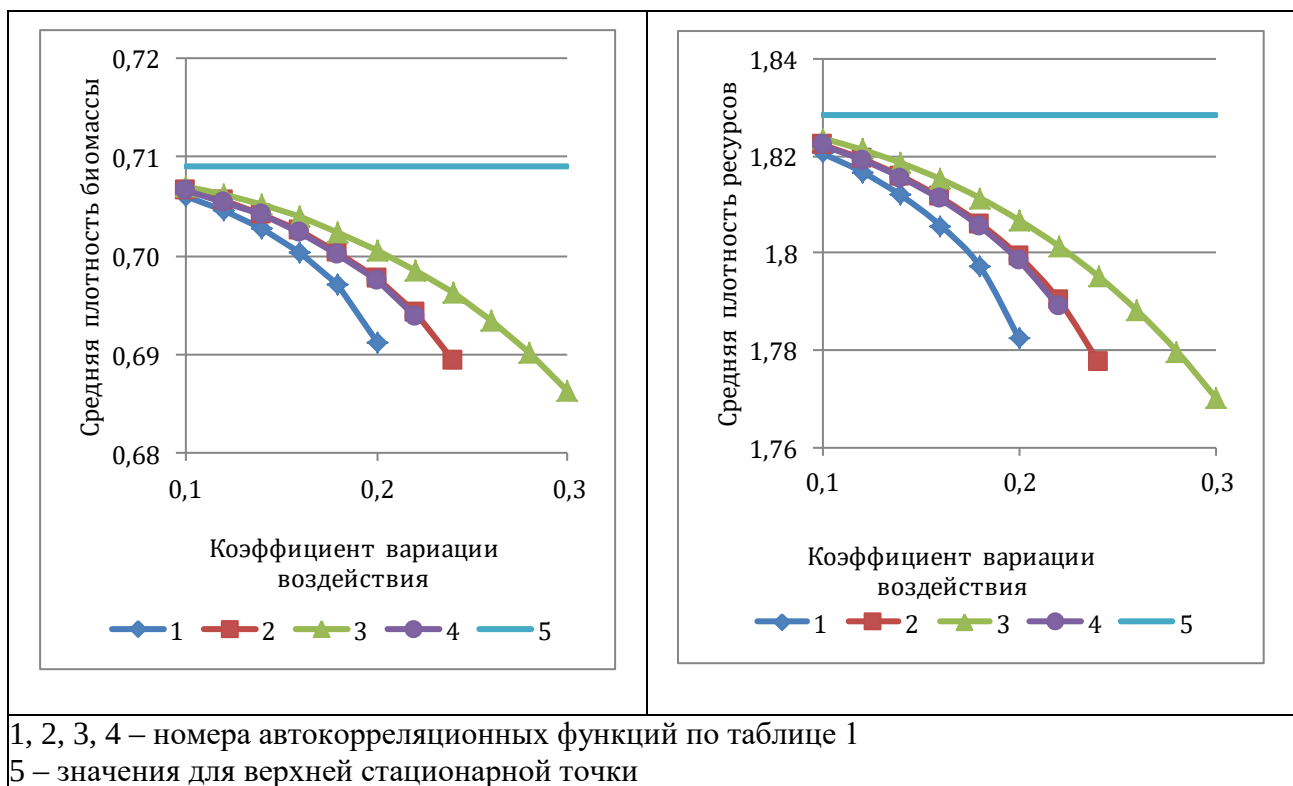


Рис. 4. Зависимость средних значений плотности биомассы и ресурсов от коэффициента вариации воздействия.

Как видно из рисунка 4, зависимость средних значений плотности биомассы и ресурсов от коэффициента вариации воздействия оказалась слабой.

Как для плотности биомассы, так и для плотности ресурсов отличия от значений, вычисленных для верхней стационарной точки, не превышали 4%.

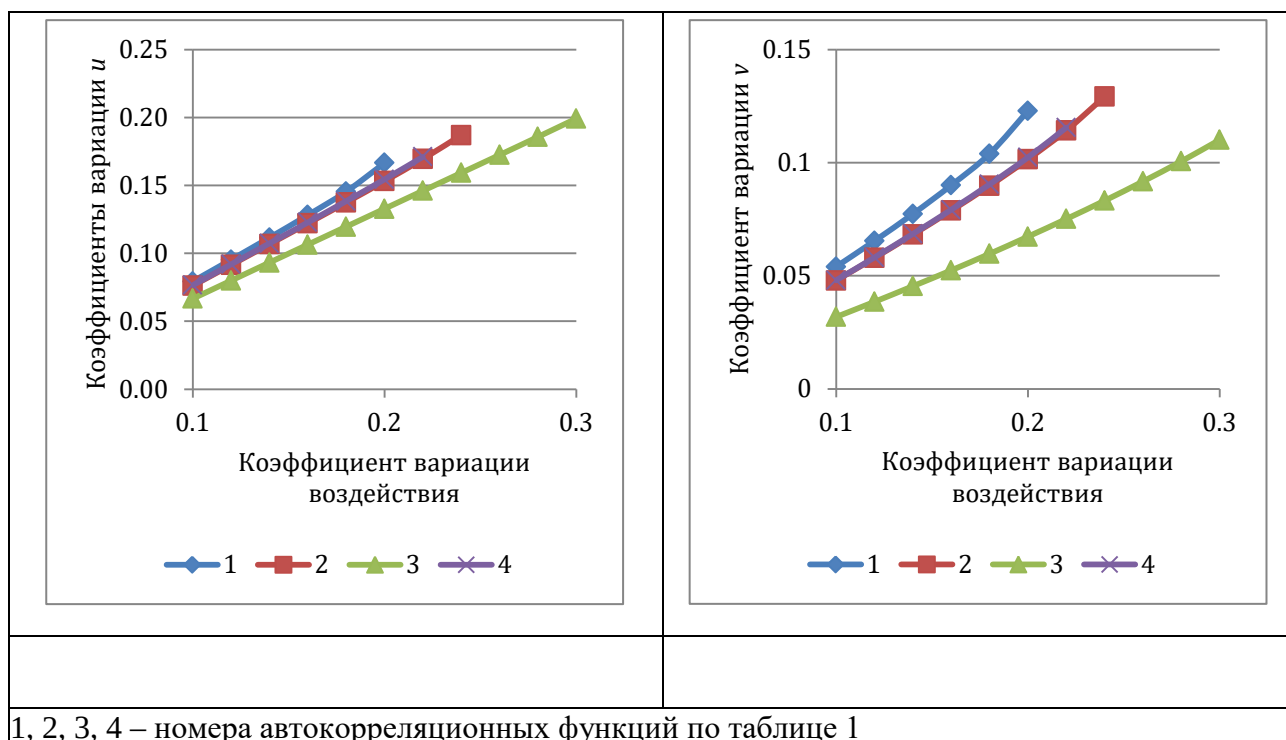


Рис. 5. Зависимость коэффициентов вариации плотности биомассы (u) и ресурсов (v) от коэффициента вариации воздействия.

Как видно из рисунка 5, для коэффициентов вариации во всех случаях наблюдался почти линейный рост. Из полученных результатов следует, что система уравнений (2) мало чувствительна к виду автокорреляционной функции, задающей случайный процесс изменения интенсивности негативного воздействия. В области умеренных колебаний интенсивности негативных воздействий эти колебания мало сказываются на величинах средней плотности биомассы и ресурсов и приводят к линейному росту коэффициентов вариации этих характеристик.

Поэтому все последующие расчеты проводились с использованием экспоненциальной автокорреляционной функции (функция 1 по таблице 1).

На рисунке 6 представлены результаты расчетов, выполненные при варьировании максимального интервала корреляции.

Как видно из рисунка 6, увеличение максимального интервала корреляции приводит к тем же эффектам, что и увеличение коэффициента вариации воздействия, то есть мало влияет на средние значения плотности биомассы и ресурсов и приводит к заметному росту коэффициентов вариации этих характеристик.

Из этого следует, что реакция системы (2) на изменение внешних воздействий увеличивается по мере роста амплитуды отклонения воздействия от среднего уровня и продолжительности таких отклонений, что в качественном плане совпадает с реакциями реальных систем.

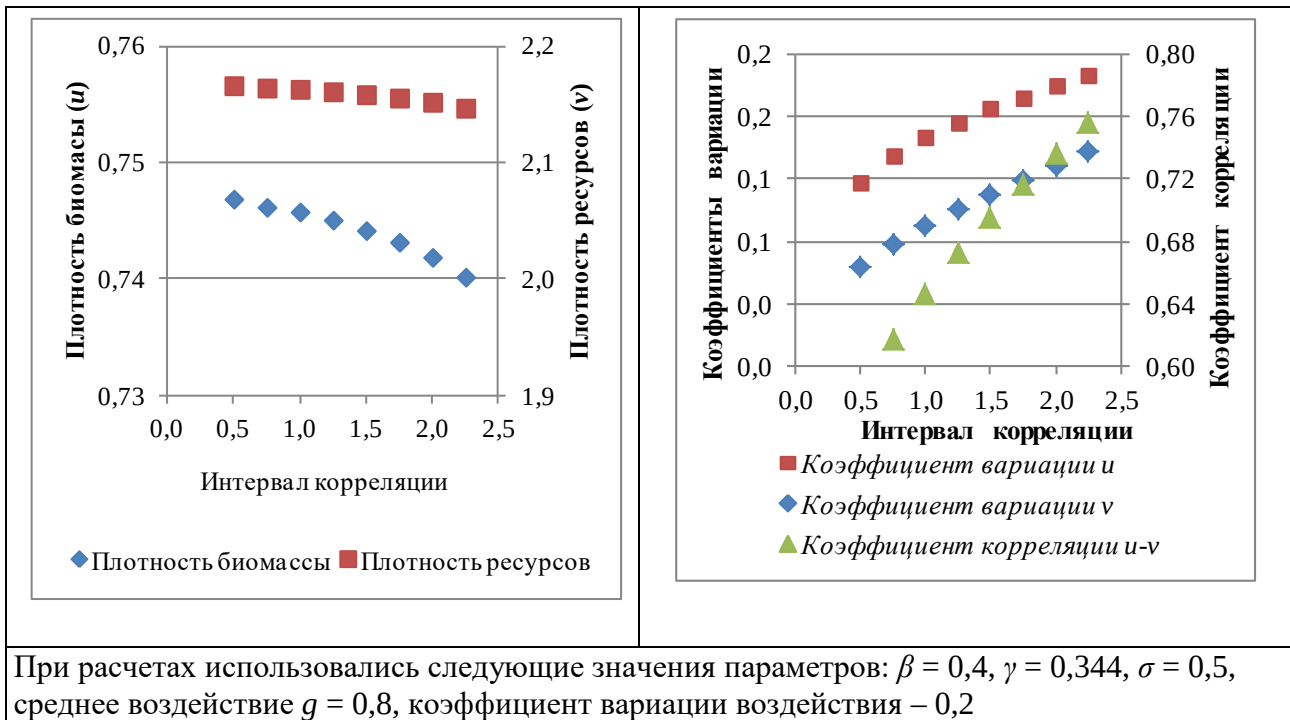


Рис. 6. Влияние изменения максимального интервала корреляции на статистические характеристики решений системы (2).

На рисунке 7 показано влияние изменения среднего значения параметра g на средние значения плотности и коэффициенты вариации биомассы (u) и ресурсов (v), а также на коэффициент корреляции между значениями u и v .

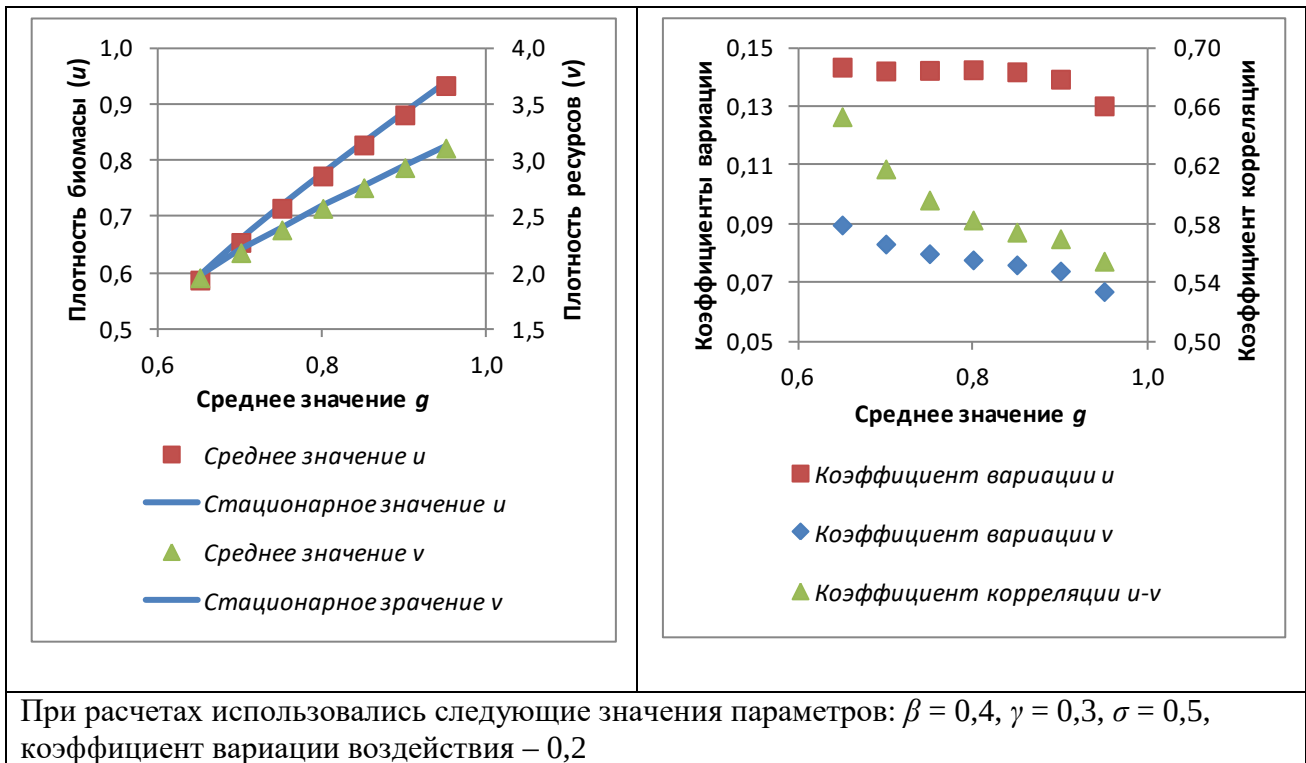


Рис. 7. Влияние изменения средней величины фактора внешнего воздействия (g) на статистические характеристики решений системы (2).

Как видно из рисунка 7, средние значения плотности биомассы и ресурсов практически совпадают со значениями, соответствующими стационарному состоянию для средней величины воздействия. При этом коэффициенты вариации несколько снижаются по мере роста величины параметра g . Такая же тенденция наблюдается и для коэффициента корреляции плотность биомассы – плотность ресурсов.

На рисунке 8 показано влияние изменения параметра γ на средние значения плотности и коэффициенты вариации биомассы (u) и ресурсов (v), а также на коэффициент корреляции между значениями u и v .

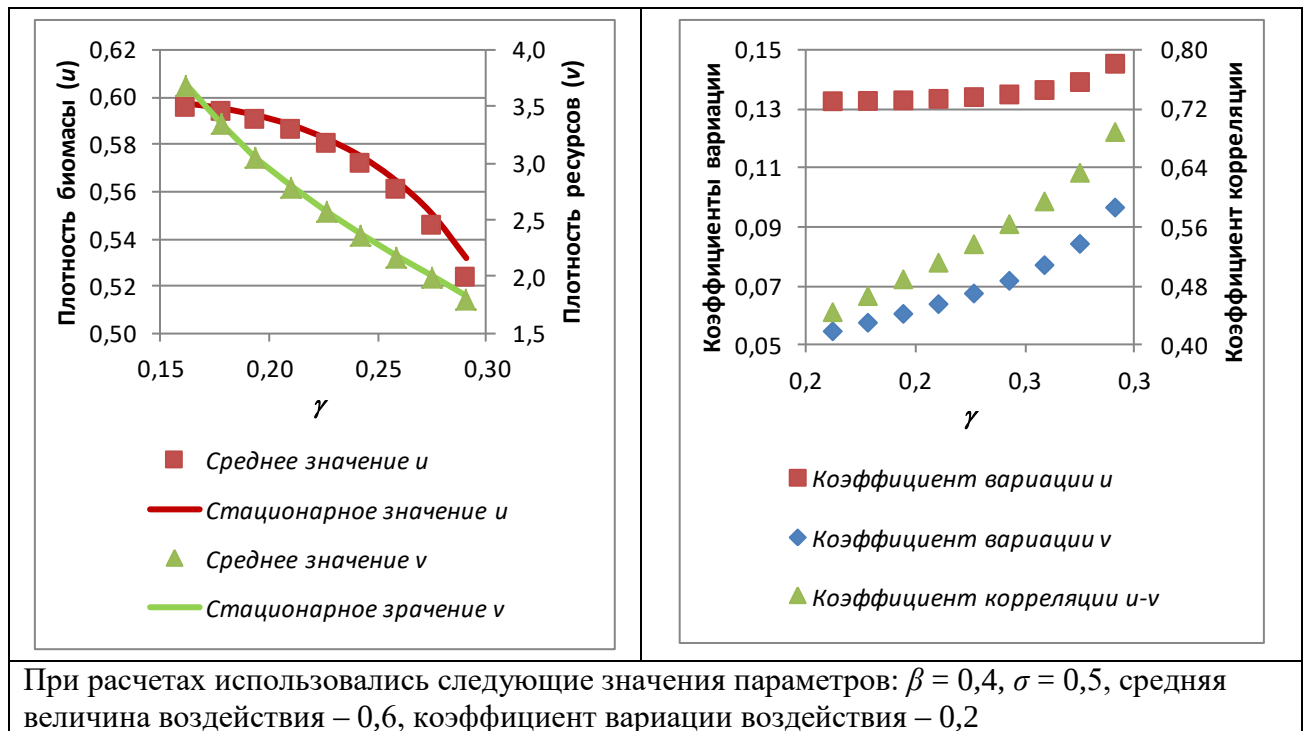


Рис. 8. Влияние изменения параметра γ на статистические характеристики решений системы (2).

Из рисунка 8 видно, что рост величины параметра γ приводит к снижению средних значений и росту коэффициентов вариации плотностей биомассы и ресурсов. При этом, как и в предыдущих случаях, различия между средними плотностями и значениями, характеризующими стационарные состояния плотностей биомассы и ресурсов, оказываются незначительными.

Напомним, что снижение параметра g и рост параметра γ соответствуют ухудшению условий существования экологической системы: в первом случае за счет увеличения средней величины негативного воздействия, во втором – за счет уменьшения способности системы удерживать ресурсы.

Из рисунков 7 и 8 видно, что предложенная модель предсказывает схожие реакции системы на ухудшение условий существования: сокращение продуктивности и увеличение вариации параметров, описывающих текущее состояние системы.

Проведенные расчеты показывают, что предложенная модель предсказывает существование корреляционной связи между параметрами,

характеризующими биомассу и ресурсы экологической системы. Это открывает возможности для количественной оценки устойчивости существования экологических систем на основании анализа временных рядов наблюдений параметров, характеризующих биомассу и ресурсы этих систем.

При этом массив результатов одновременно измеренных плотностей биомассы и ресурсов экологической системы формально можно рассматривать как двумерное распределение, характеризуемое своим центром и дисперсией в направлении изменения плотности биомассы и ресурсов. Центр этого распределения является оценкой плотностей биомассы и ресурсов, соответствующих верхнему стационарному состоянию. При известных значениях N_{max} , $R_{0,5}$ и σ в выражении (1) оценки плотностей биомассы и ресурсов в верхней стационарной точке позволяют, используя систему уравнений (5), оценить параметры g и γ , а по этим параметрам вычислить положение границы, отделяющей область устойчивого существования системы от области деградации.

После этого количественный критерий устойчивости существования экологической системы может быть определен как вероятность того, что вектор состояния системы выйдет за границу области устойчивости. Для получения такой оценки необходимо знать вид двумерного распределения вероятности, характеризующий имеющуюся выборку.

Возможен и иной подход к формулированию количественного критерия устойчивости. В этом случае необходимо определить направление большей оси эллипсоида рассеяния [7] и в этом направлении сравнить стандартное отклонение с расстояния от центра распределения до границы устойчивости.

С другой стороны, тот факт, что средние значения плотностей биомассы и ресурсов близки к значениям, соответствующим верхнему стационарному состоянию создает возможности для оценки параметров N_{max} , $R_{0,5}$ и σ по данным режимных наблюдений, выполненных на различных участках местности, но принадлежащих к одному и тому же биотопу. В этом случае данные по плотностям биомассы и ресурсов должны быть усреднены по времени наблюдений и сгруппированы по интервалам плотности биомассы и ресурсов.

ВЫВОДЫ

Предложена динамическая модель, описывающая взаимодействие биомассы и ресурсов в экологической системе в условиях случайных изменений негативных воздействий.

Показано, что увеличение вариации внешнего воздействия повышает риск деградации экологической системы.

Предложены способы количественной оценки устойчивости экологических систем на основании анализа данных режимных наблюдений, характеризующих плотность биомассы и ресурсов конкретной экосистемы.

Список литературы:

1. Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (в ред. Федерального закона от 29.07.2018) «Об охране окружающей среды».

2. *Зильберман М.В., Черепанов М.В.* // Проблемы региональной экологии. 2017. № 5. С. 59.
3. *Бабенко К. И.* Основы численного анализа. М.: Наука, 1986.
4. *Прохоров С.А.* Динамическое описание и моделирование случайных процессов. Уральск: Самар. гос. аэрокосм. ун-т, 2001. С. 208.
5. *Гамзиков Г.П.* Азот в земледелии Западной Сибири. М.: Наука, 1981.
6. *Айвазян С. А. и др.* Прикладная статистика: Основы моделирования и первичная обработка данных. Справочное изд. М.: Финансы и статистика, 1983. С. 178.
7. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. 4-е изд., стереотип. М.: Наука, Физматгиз, 1969.

References:

1. On Protection of the Environment. Federal Law of the Russian Federation of January 10, 2002, No. 7-FL (Edition of 29.07.2018) [in Russian].
2. *Zilberman M.V., Cherepanov M.V.* // Problemy regional'noi ekologii [Problems of regional ecology] 2017. No. 5. P. 59 [in Russian].
3. *Babenko K.I.* Fundamentals of numerical analysis. M.: Nauka, 1986 [in Russian].
4. *Prokhorov S.A.* Dynamic description and simulation of random processes. Uralsk: Samarskii gos. aerokosm. univ., 2001. P. 208 [in Russian].
5. *Gamzikov G.P.* Nitrogen in agriculture of Western Siberia. M.: Nauka, 1981 [in Russian].
6. *Ayvazyan S.A. et al.* Applied statistics: fundamentals of modeling and primary data processing. Reference edition. M.: Finansy i statistika, 1983. P. 178 [in Russian].
7. *Ventsel E.S.* Probability theory. 4th edition. M.: Nauka, 1969 [in Russian].

СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ ИЗ КЛАССА КРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В. Н. Глушко*, Л. И. Блохина, М. Ю. Жила

Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия, *e-mail: tetrazoli@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2019 г.

Аннотация – Разработан ряд технологий получения широкого ассортимента краун-эфиров и их производных. Изучена экстракционная способность этих реагентов на примере соединений дициклогексил-18-краун-6 и дибензо-21-краун-7 по отношению к радионуклидам стронций-90 и цезий-137, соответственно. Получены результаты, подтверждающие высокую эффективность применения краун-эфиров в качестве селективных экстрагентов радиоактивных отходов.

Ключевые слова: краун-эфиры, синтез, радионуклиды, экстракция, экстракционная способность, стронций-90, цезий-137.

SYNTHESIS OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS AND THEIR ANALOGUES DERIVED FROM CROWN ETHERS AND THEIR APPLICATION FOR SELECTIVE EXTRACTION OF RADIONUCLIDE WASTE

V. N. Glushko*, L. I. Blokhina, and M. Yu. Zhila

The Federal State Unitary Enterprise “Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia, *e-mail: tetrazoli@yandex.ru

Received April 17, 2019

Abstract – A series of technologies for synthesizing a wide variety of crown ethers and their derivatives has been developed. The extraction ability of the synthesized reagents has been studied as exemplified by dicyclohexano-18-crown-6 and dibenzo-21-crown-7, and evaluated towards two radionuclide species, i.e. strontium-90 and cesium-137, respectively. The obtained results confirm a high efficiency of the applying crown ethers as selective extractants of radioactive waste. The developed technologies can be implemented using a universal multi-functional pilot installation producing crown ether based products on a scale up to 60 kg/month.

Keywords: crown ethers, synthesis, radionuclides, extraction, extraction ability, strontium-90, cesium-137.

ВВЕДЕНИЕ

Краун-эфиры, а также супрамолекулярные системы на их основе, находят широкое применение во многих областях науки и техники и в различных сферах жизнедеятельности человека. В частности, они используются для переработки и захоронения высокоактивных отходов атомных и ядерных производств, экстракции неорганических ионов, а также в качестве катализаторов межфазного переноса в синтетической химии и химии лекарственных средств [1]. Успешное внедрение этих соединений в современные технологические процессы стало возможным благодаря их коммерческой доступности.

Специфической особенностью краун-соединений является их способность избирательно образовывать комплексы с теми катионами, размеры которых соответствуют размерам полости макроциклического кольца. Вследствие этого краун-эфиры применяются для селективного разделения ионов металлов [2]. Наиболее перспективным представляется использование краун-эфиров для разделения и концентрирования щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, некоторых изотопов. Их применение позволяет отделять стронций от больших количеств других металлов, извлекать из водных растворов щелочные металлы, золото, серебро, кобальт, палладий, уран, цинк, медь, кадмий, лантаноиды, свинец, таллий, висмут и др. Кроме того, краун-эфиры используются в производстве радиоцезия и в радиоаналитических целях для его концентрирования в разных средах [3-5].

Весьма перспективно использование макрогетероциклических соединений в сельском хозяйстве, где они могут применяться в качестве эффективных добавок к кормам, а также для создания высокоселективных пестицидов, не загрязняющих окружающую среду [6].

Основными источниками загрязнения окружающей среды металлами, присутствие которых носит опасный характер, являются энергетика, металлургия, машино- и приборостроение, химическая промышленность, электротехника, бытовые стоки, сельское хозяйство. В настоящее время актуальным направлением является совершенствование способов радиационного контроля содержания различных радионуклидов в воде, почве, растениях и др. Для повышения эффективности определения и извлечения щелочных металлов из различных по составу смесей успешно применяют краун-эфиры и их производные с различными заместителями [7, 8].

Целью настоящего исследования являлась разработка эффективных технологий синтеза соединений, обладающих высокой комплексообразующей способностью по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам, из класса краун-эфиров, позволяющих получать их в необходимых количествах для разработки на их основе экстракционных методик, сорбентов и аналитических реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная технология получения бензокраун-эфиров и дибензокраун-эфиров, примененная в данной работе, заключается во взаимодействии пирокатехина с дихлоридами соответствующих этиленгликолей в спирте (изопропиловый спирт, бутанол) в присутствии темплатных агентов (гидроксид натрия, гидроксид калия) при температуре 50-100°C. Условия проведения синтеза зависят от типа целевого продукта. Более подробно различные условия синтеза описаны нами ранее [9-12]. Процесс получения различных бензо- и дибензокраун-эфиров представлен на схеме 1.

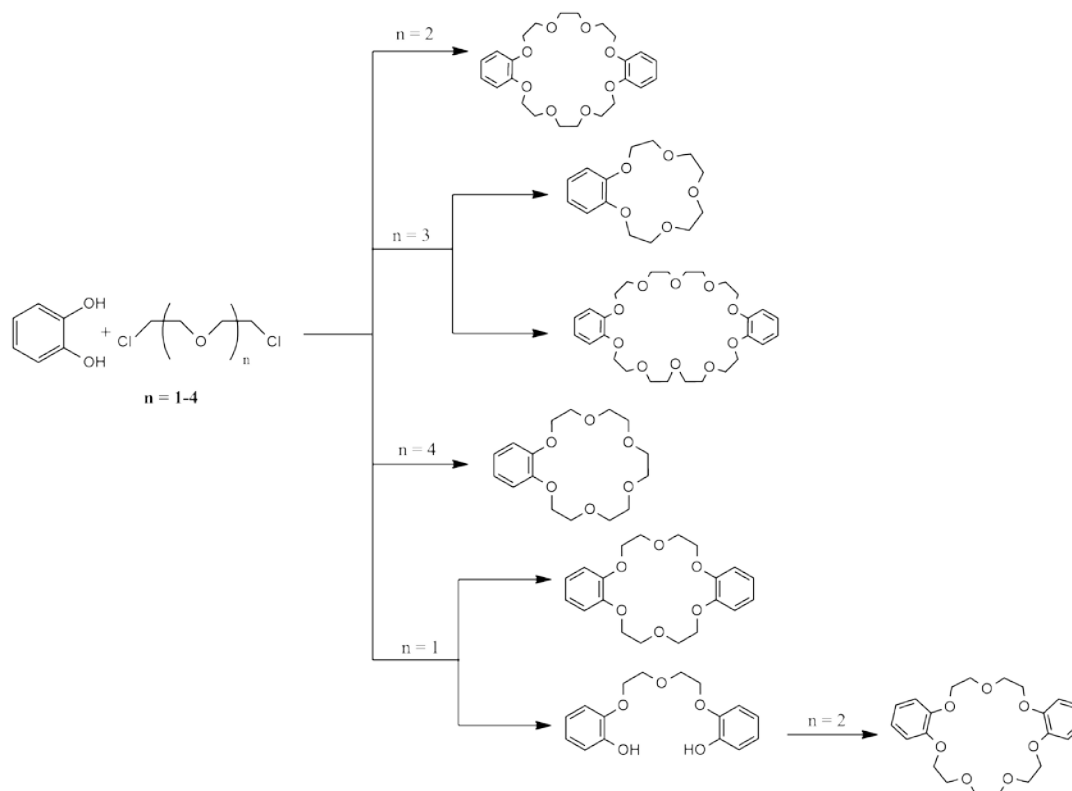


Схема 1. Получение различных бензо- и дибензокраун-эфиров.

Кроме того, нами была разработана технология синтеза соединения 1,10-диаза-18-краун-6 [13]. Азакраун получают из бензиламина путем его конденсации с дихлоридом триэтиленгликоля в ацетонитриле в присутствии карбоната натрия. Бисбензилированный продукт затем гидрируют на 5%-ном Pd/C-катализаторе в спирте (схема 2).

4',4''(5'')-дитретбутилдибензо-18-краун-6 получали взаимодействием дибензо-18-краун-6 с трет-бутиловым спиртом в полифосфорной кислоте при 70°C с последующими разложением водой и экстракцией бензолом. Затем полученный продукт перекристаллизовывали из н-гексана.

18-краун-6 получали конденсацией тетраэтиленгликоля с дихлордиэтиловым эфиром в спирте в присутствии гидроксида калия. Технический продукт очищали с помощью вакуумной перегонки.

Реализация данных процессов возможна на созданной в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА multifunctional установке для

масштабного синтеза краун-эфиров и полупродуктов для их синтеза, позволяющей получать до 60 кг краун-эфиров в месяц.

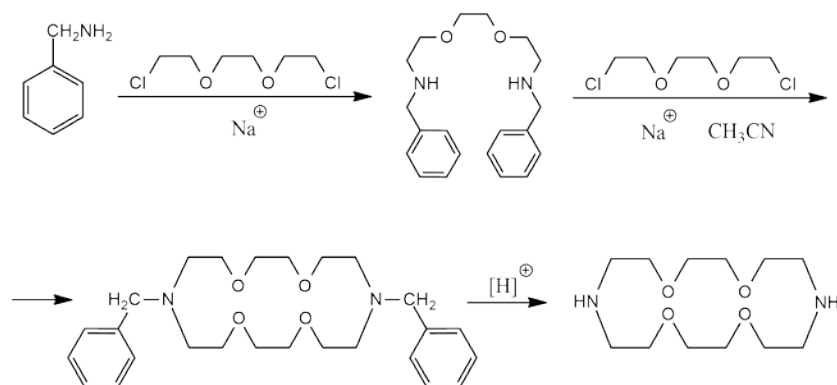


Схема 2. Получение 1,10-диаза-18-краун-6.

Для экстракции стронция использовали 0,1 М раствор дициклогексил-18-краун-6, полученного гидрированием дибензо-18-краун-6, в хлороформе. Для исследования использовали образцовый радиоактивный азотнокислый раствор стронция-90. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз = 1 : 3 и времени контакта 1 мин. Реэкстракцию проводили трехкратно горячей дистиллированной водой при соотношении органической и водной фаз = 1 : 2, время контакта 1 мин.

Для экстракции цезия использовали 0,1 М раствор дибензо-21-краун-7 в хлороформе или спирте-теломере n2. Для исследования использовали образцовый радиоактивный азотнокислый раствор цезия-137. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз = 1 : 3 и времени контакта 1 мин. Реэкстракцию проводили трехкратно горячей дистиллированной водой при соотношении органической и водной фаз = 1 : 4, время контакта 1 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения экстракционной способности краун-эфиров учитывали оставшееся в водной фазе количество радионуклидов. Во время проведения испытаний реэкстракции определяли количество стронция и цезия в реэкстракте. Активность элементов измеряли в беккерелях.

В таблице 1 приведены результаты исследований экстракции стронция-90 0,1 М раствором дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе. Было проведено три серии опытов для проверки экстракционных свойств экстрагента.

Таблица 1. Экстракция радиоактивного стронция раствором дициклогексил-18-краун-6

№ серии испытаний	Активность Sr-90, Бк	Экстракция		Реэкстракция	
		Найдено Sr-90 в водной фазе, Бк	%	Найдено Sr-90 в водной фазе, Бк	%
1	10,1	0,5	95,0	8,0	82,0
2	10,1	0,4	96,0	8,5	85,0
3	10,1	0,4	96,0	8,7	86,0

Из полученных данных видно, что однократная экстракция стронция-90 0,1 М раствором дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе позволяет извлекать 96% стронция из азотнокислых растворов. В ходе реэкстракции до 86% стронция переходит в водную среду. Также результаты показывают, что многократное использование экстрагента не ухудшает его экстракционных свойств.

В таблице 2 приведены результаты исследований экстракции цезия-137 0,1 М раствором дибензо-21-краун-7 в хлороформе и теломерном спирте п2. Было установлено, что экстракционная способность краун-эфиров по отношению к цезию при использовании спирта-теломера выше, чем в случае хлороформа [5].

Таблица 2. Экстракция цезия раствором дибензо-21-краун-7

Растворитель	Активность Cs-137, Бк	Экстракция		Реэкстракция	
		Найдено Cs-137 в водной фазе, Бк	%	Найдено Cs-137 в водной фазе, Бк	%
Хлороформ	10,3	9,0	17,0	1,0	10,0
Спирт-теломер п2	10,3	1,9	84,4	3,5	34,1

Как показывают результаты, однократная экстракция цезия-137 0,1 М раствором дибензо-21-краун-7 в спирте-теломере п2 позволяет извлекать до 84% цезия из азотнокислых растворов. В результате реэкстракции только 34% цезия переходит в водную фракцию, поэтому для достижения количественной реэкстракции следует проводить дополнительные испытания.

0,1 М раствор дибензо-21-краун-7 в хлороформе не позволяет количественно извлекать цезий-137 из растворов. Как известно, для повышения эффективности экстракции радиоактивного цезия краун-эфирами водную среду модифицируют, добавляя соляную или уксусную кислоты.

Применение ранее исследованных экстракционных смесей и разбавителей показало приемлемые для промышленного использования коэффициенты распределения стронция и цезия, однако потери краун-эфиров за счет их вымывания при реэкстракции радионуклидов водными растворами были значительными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были разработаны эффективные технологии получения различных краун-эфиров и их производных, которые могут быть реализованы на универсальной многофункциональной установке в условиях опытно-промышленного производства. Кроме того, была подтверждена возможность применения краун-эфиров в качестве селективных экстрагентов радионуклидов цезия и стронция. Для достижения наилучших результатов планируются дальнейшие исследования условий экстракции.

Список литературы:

1. *Нестеров С.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 9. С. 840.
2. *Исупов В.П., Митрофанова Р.П., Чупахина Л.Э., Ляхов Н.З., Александров А.Б., Белозеров И.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 2. С. 183.
3. *Сапрыкин Ю.В., Сафиулина А.М., Магомедбеков Э.П., Тананаев И.Г.* // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 7. С. 33.
4. *Кощеева А.М., Царенко Н.А., Ананьев А.В.* // Сборник тезисов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2015». Железногорск, 2015. С. 114. <http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/Радиохимия2015.pdf> (дата обращения 27.03.2019).
5. *Иванец Д.В., Сафиулина А.М., Кудрявцев Е.М., Баулин В.Е.* // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. № 4. С. 269.
6. *Золотов Ю.А., Формановский А.А., Плетнев И.В.* Макроциклические соединения в аналитической химии. М.: Наука, 1993. 320 с.
7. *Якишин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А.* // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 2-3. С. 114. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.114.
8. *Kikot' L.S., Lyapunov A.Yu., Kulygina C.Yu., Bogaschenko T.Yu., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Kirichenko T.I.* // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2014. V. 79. No. 3-4. P. 343. DOI: 10.1007/s10847-013-0357-3.
9. *Глушко В.Н., Цирульников Н.В., Блохина Л.И., Певцова Л.А., Садовская Н.Ю., Фетисова Т.С., Подмарева О.Н.* // Научные технологии. 2013. Т. 14. № 3. С. 5.
10. *Глушко В.Н., Цирульников Н.В., Блохина Л.И., Подмарева О.Н., Певцова Л.А., Фетисова Т.С.* // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 7. С. 412.
11. *Glushko V.N., Sadovskaya N.Yu., Kozhuhov V.I., Blokhina L.I., Antropova I.A., Petina E.S., Retiviov V.M., Melnikova E.Yu.* // Orient. J. Chem. 2017. V. 33. No. 4. P. 1689. DOI: 10.13005/ojc/330413.
12. *Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И., Жила М.Ю., Белусь С.К., Ващенко Е.С., Шмелева И.А.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 8. С. 1273. DOI: 10.1134/S0044460X18080073.
13. *Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю.* // Сборник тезисов III Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». Ч. 1: Секция «Органическая химия», М: РУДН, 2014. С. 142.

References:

1. *Nesterov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. No. 9. P. 769. DOI: 10.1070/RC2000v069n09ABEH000586.
2. *Isupov V.P., Mitrofanova R.P., Chupakhina L.E., Lyakhov N.Z., Alexandrov A.B., Belozеров I.M.* // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya [Chemistry for sustainable development]. 2001. V. 9. No. 2. P. 183 [in Russian].
3. *Saprykin Yu.V., Safiulina A.M., Magomedbekov E.P., Tananaev I.G.* // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2011. V. 25. No. 7. P. 33 [in Russian].
4. *Koshcheeva A.M., Tsarenko N.A., Ananyev A.V.* // Proceedings of VIII All-Russian Conference on Radiochemistry "Radiokhimiya – 2015". Zheleznogorsk, 2015. P. 114 [in Russian].
5. *Ivanets D.V., Safiulina A.M., Kudryavtsev E.M., Baulin V.E.* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2012. V. 67. No. 4. P. 168. DOI: 10.3103/S0027131412040049.
6. *Zolotov Yu. A., Formanovskiy A.A., Pletnyov I.V.* Macrocyclic compounds in analytical chemistry. M.: Nauka, 1993. 320 p. [in Russian].
7. *Yakshin V.V., Vilkova O.M., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A.* // Macroheterocycles. 2010. V. 3. No. 2-3. P. 114 [in Russian]. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.114.
8. *Kikot' L.S., Lyapunov A.Yu., Kulygina C.Yu., Bogaschenko T.Yu., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Kirichenko T.I.* // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2014. V. 79. No. 3-4. P. 343. DOI: 10.1007/s10847-013-0357-3.

9. *Glushko V.N., Tsirulnikova N.V., Blokhina L.I., Pevtsova L.A., Sadovskaya N.U., Fetisova T.S., Podmareva O.N.* // *Naukoyomkie tekhnologii* [High technologies]. 2013. V. 14. No. 3. P. 5 [in Russian].
10. *Glushko V.N., Tsirulnikova N.V., Blokhina L.I., Podmareva O.N., Pevtsova L.A., Fetisova T.S.* // *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical engineering]. 2013. V. 14. No. 7. P. 412 [in Russian].
11. *Glushko V.N., Sadovskaya N.Yu., Kozuhov V.I., Blokhina L.I., Antropova I.A., Petina E.S., Retiviov V.M., Melnikova E.Yu.* // *Orient. J. Chem.* 2017. V. 33. No. 4. P. 1689.
DOI: 10.13005/ojc/330413.
12. *Glushko V.N., Sadovskaya N.Yu., Blokhina L.I., Zhila M.Yu., Belus' S.K., Vashchenkova E.S., Shmeleva I.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. No. 8. P. 1595.
DOI: 10.1134/S1070363218080078.
13. *Glushko V.N., Blokhina L.I., Sadovskaya N.Yu.* // *Proceedings of III All-Russian Scientific Conference (with International participation) "Advances in Synthesis and Complexing"*. P. 1: Section "Organic Chemistry", M.: RUDN, 2014. P. 142 [in Russian].

ЭФФЕКТ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ СУБСТРАТОВ АНАЭРОБНЫХ БИОРЕАКТОРОВ В АППАРАТЕ ВИХРЕВОГО СЛОЯ

Д. А. Ковалев¹, А. А. Ковалев^{1}, И. В. Катраева², Ю. В. Литти³,
А. Н. Ножевникова³*

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ), Москва, Россия,

*e-mail: kovalev_ana@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет» (ННГАСУ), г. Нижний Новгород, Россия

³Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук» (ФИЦ Биотехнологии РАН), Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования влияния обработки субстратов анаэробных биореакторов в аппарате вихревого слоя (АВС) на жизнеспособность микроорганизмов, обитающих в субстратах. Методом микроскопии установлено, что в обработанном в АВС в течение двух минут активном иле отсутствуют свободно плавающие жизнеспособные простейшие *Protozoa*. Подтвержден факт измельчения хлопьев активного ила, содержащегося в субстратах анаэробных биореакторов. Показано, что при длительной обработке в АВС (300 с) хлопья активного ила разрушаются более интенсивно, чем при менее продолжительной обработке (37,5 с). При этом сохраняется жизнеспособность микроорганизмов, в том числе метаногенов, за исключением простейших *Protozoa*, что имеет важное значение для их последующего использования для биологической конверсии биомассы с целью получения биогаза и высококачественных удобрений. Показано, что обработка в АВС способствовала улучшению массообмена микроорганизмов с питательной средой за счет тонкодисперсного измельчения (50-100 мкм) субстрата.

Ключевые слова: аппарат вихревого слоя, жидкие органические субстраты, микроорганизмы, анаэробные биореакторы, активный ил.

EFFECT OF DISINFECTION OF SUBSTRATES OF ANAEROBIC BIOREACTORS IN VORTEX LAYER APPARATUS

D. A. Kovalev¹, A. A. Kovalev^{1}, I. V. Katraeva², Yu. V. Litt³, and
A. N. Nozhevnikova³*

¹Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Scientific Agroengineering Center VIM”, Moscow, Russia, *e-mail: kovalev_ana@mail.ru

²Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering”, Nizhny Novgorod, Russia

³Federal State Institution “Federal Research Centre “Fundamentals of Biotechnology” of Russian Academy of Sciences», Moscow, Russia

Received April 20, 2019

Abstract – Preliminary treatment of organic waste before its treatment in bioreactors promotes intensification of anaerobic bioconversion of organic waste which is classified as a renewable energy source. The results of studying influence of treating substrates of anaerobic bioreactors in vortex layer apparatus (VLA) on viability of microorganisms living in the substrates, are presented. Microscopy study shows no free-floating viable protozoa in the active sludge after VLA treatment for two minutes. The fact of grinding flakes of activated sludge from the substrates of anaerobic bioreactors is confirmed. It is found that a long-term VLA processing (300 s) leads to more intensive destroying flakes of the activated sludge as compared to a short-term treatment (37.5 s). At the same time, the viability of microorganisms, including methanogens, is maintained, with the exception of the protozoa, which is important for their subsequent use in biological conversion of biomass resulting in obtaining biogas and high-quality fertilizers. It has been shown that the VLA treatment contributed to the improvement of the mass exchange between microorganisms and a nutrient medium due to the fine grinding of the substrate (up to 50-100 μm).

Keywords: vortex layer apparatus, liquid organic substrates, microorganisms, anaerobic bioreactors, activated sludge.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание общества все больше привлекается к решению двух неразрывно связанных проблем – предотвращению истощения природных ресурсов и охране окружающей среды от антропогенного загрязнения. Быстрое расходование запасов природного топлива, ограничение строительства гидро- и атомных электростанций усилили интерес к применению возобновляемых источников энергии, в том числе биомассы, то есть органических отходов, образующихся в сельском хозяйстве, пищевой и спиртовой промышленности, городских стоков. В этой связи весьма перспективно использование методов биологической конверсии органических отходов с получением биогаза и высококачественных органических удобрений при одновременном решении ряда вопросов охраны окружающей среды от загрязнения [1].

Практически любое органическое сырье, за исключением необработанных лигнина и восков, может быть подвергнуто метановому брожению [2-4].

Известно, что органические отходы перед их анаэробной обработкой в биореакторах подвергают предварительной обработке. В настоящее время существует множество вариантов предварительной обработки органических отходов перед анаэробным сбраживанием, различающихся по своей эффективности и энергопотреблению, среди которых выделяют кислотный, щелочной и термощелочной гидролиз, механическую и ультразвуковую предобработку и термогидролиз или их комбинации. В целом методы предварительной обработки осадков подразделяют на:

- термические, при которых осадок (избыточный ил) подвергается воздействию высоких температур (100–180°C);
- химические, при которых разрушение клеток микроорганизмов происходит под воздействием кислот или щелочей, а также окислителей, например озона или пероксидов;
- термохимические, сочетающие в себе два разрушающих фактора: воздействие высоких температур и щелочей;

- механические, из них наибольшее распространение получила обработка осадка ультразвуком, а также обработка в шаровых мельницах или насосах высокого давления, лизирующих центрифугах;
- биологические, в которых для лизиса клеточных стенок бактерий ила (в том числе и присутствующих в иле клеточных стенок патогенных микроорганизмов) используют препараты ферментов или микроорганизмов гидролитиков [5].

Однако в литературе сведения о применении аппаратов вихревого слоя для предварительной обработки субстратов отсутствуют.

Аппарат вихревого слоя (АВС) представляет собой устройство, использующее энергию вращающегося электромагнитного поля высокой удельной концентрации на единицу объема обрабатываемого вещества.

АВС – это труба диаметром 50–150 мм, изготовленная из нержавеющей стали и помещенная вместо ротора в статор асинхронного электродвигателя. В трубе на исходную смесь компонентов воздействуют электромагнитное поле, создаваемое обмотками статора, и интенсивнодвигающиеся ферромагнитные тела, движение которых хаотичное, причем направление движения они меняют с частотой, равной частоте тока. В результате в тех зонах трубы, где возникают электромагнитные поля, в буквальном смысле создается вихревой слой, из-за чего рассматриваемые аппараты и получили свое название. В этом слое реализуются все возможные виды воздействия на измельчаемый материал: удар, истирание, кавитация, даже происходит электролиз, если в системе есть вода [6].

В рабочей зоне АВС размещаются ферромагнитные частицы, которые под воздействием вращающегося электромагнитного поля вращаются вокруг своей наименьшей оси со скоростью, близкой к скорости вращения магнитного поля, одновременно перемещаются по рабочей зоне. Таким образом, каждая ферромагнитная частица является своеобразной мешалкой, которая приводит к быстрому перемешиванию и диспергированию компонентов.

Для изучения влияния обработки субстратов анаэробных биореакторов в аппарате вихревого слоя на интенсификацию процесса анаэробной биоконверсии органических отходов в лаборатории биоэнергетических и сверхкритических технологий ФГБНУ ФНАЦ ВИМ совместно с ФИЦ Биотехнологии РАН и ННГАСУ был проведен ряд экспериментальных исследований.

Целью работы было определение жизнеспособности микроорганизмов после обработки субстратов анаэробных биореакторов в аппарате вихревого слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Обработка активного ила в АВС

Исследования проводились в ННГАСУ с использованием активного ила из SBR-реактора, очищающего сточные воды пивоваренного завода.

Обработку активного ила проводили в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц (изготовитель ООО «Регионметтранс», г. Нижний Новгород). Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.

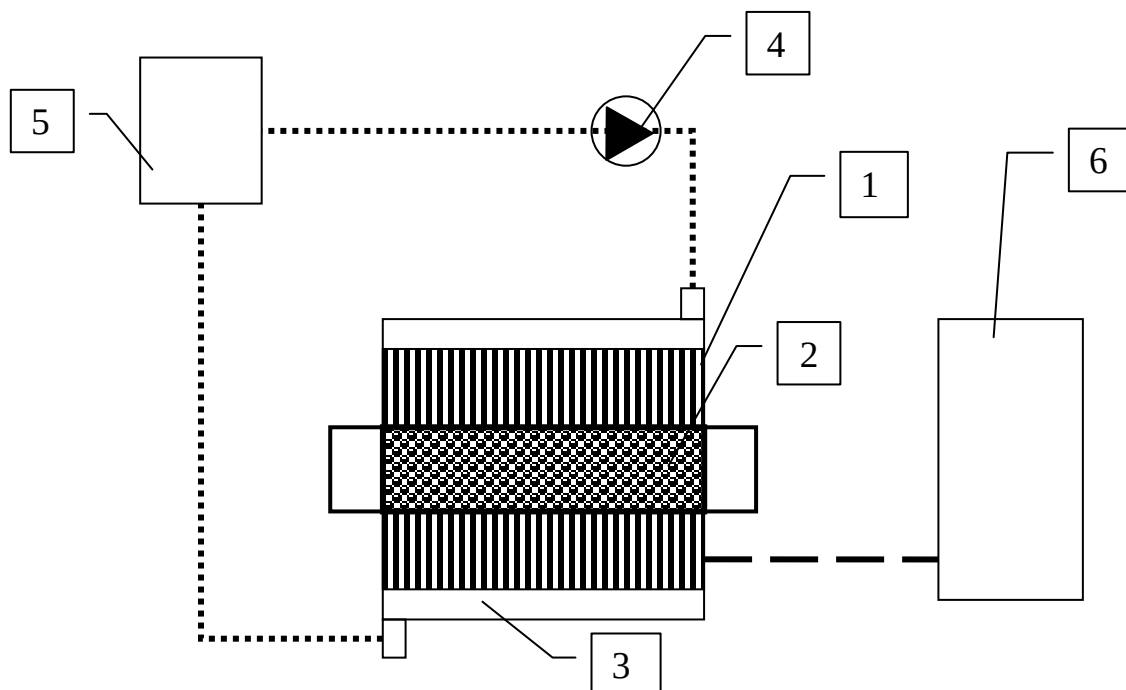


Рис. 1. Принципиальная схема установки с аппаратом вихревого слоя для обработки активного ила. 1 – индуктор; 2 – колба из немагнитной стали с ферромагнитными телами; 3 – рубашка охлаждения индуктора; 4 – насос циркуляции теплоносителя; 5 – бак теплоносителя (трансформаторное масло); 6 – частотный регулятор.

В рабочую колбу из немагнитной стали объемом 500 мл помещали ферромагнитные тела (стержни размером 1,6 x 15,8 мм, количество - 250 г) и 250 мл образца активного ила, затем герметично закрывали колбу завинчивающейся крышкой, вставляли ее в рабочую камеру АВС и осуществляли обработку образца в течение одной и двух минут при напряжении $U = 380$ В, силе тока $I = 5,2$ А, частоте $f = 65$ Гц. После окончания обработки отделяли ферромагнитные тела и проводили микроскопирование активного ила.

Микроскопирование активного ила проводили с использованием светового микроскопа Warszawa PZOSK 14 при увеличении в 160 раз.

Пробы на микроскопирование отбирались до обработки в АВС, после 1 мин и после 2 мин обработки в АВС непосредственно из рабочей колбы.

2. Обработка смеси активного ила и сырого осадка в АВС

Работа проводилась в лаборатории выживаемости микроорганизмов ФИЦ Биотехнологии РАН.

Объектами исследования в работе являлись образцы смеси активного ила и сырого осадка, отобранные на Люберецких очистных сооружениях: контрольный образец без обработки и обработанные в АВС в течение 37,5; 75; 150; 300 с.

Обработку смеси активного ила и сырого осадка проводили на установке, описанной в [7].

Аликвоты образцов после соответствующего разведения высевались на агаризованную питательную среду LA (Broth, Miller). Состав агаризованной питательной среды приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав питательной среды для посева микроорганизмов из образцов, обработанных в АВС

Компонент	Содержание, г/л
Дрожжевой автолизат	10,0
Пептон	5,0
NaCl	5,0
Агар-агар	3,0

Примечание: pH среды составляет 7,0

Посевы инкубировали при температуре 28°C в течение 3 сут, после чего подсчитывали количество выросших колоний в соответствующих разведениях и рассчитывали титр микроорганизмов в исходном образце.

Рассевы производились в следующие моменты времени:

1. Через несколько часов (3-5) после обработки на приборе и доставки в лабораторию.
2. Через сутки хранения при 5°C.
3. Через сутки хранения при 24°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исходный активный ил был взят из SBR-реактора, очищающего сточные воды пивоваренного завода. На рисунке 2 приведена микрофотография исходного активного ила.



Рис. 2. Исходный активный ил. Микрофотография, увеличение в 160 раз.

Как видно из рисунка 2, хлопья исходного активного ила хорошо сформированы. В пробе имеется ряд прикрепленных и свободно плавающих простейших *Protozoa*, а также крупные щетинковые черви *Polychaeta*.

На рисунке 3 приведены микрофотографии активного ила после одной минуты обработки в АВС.

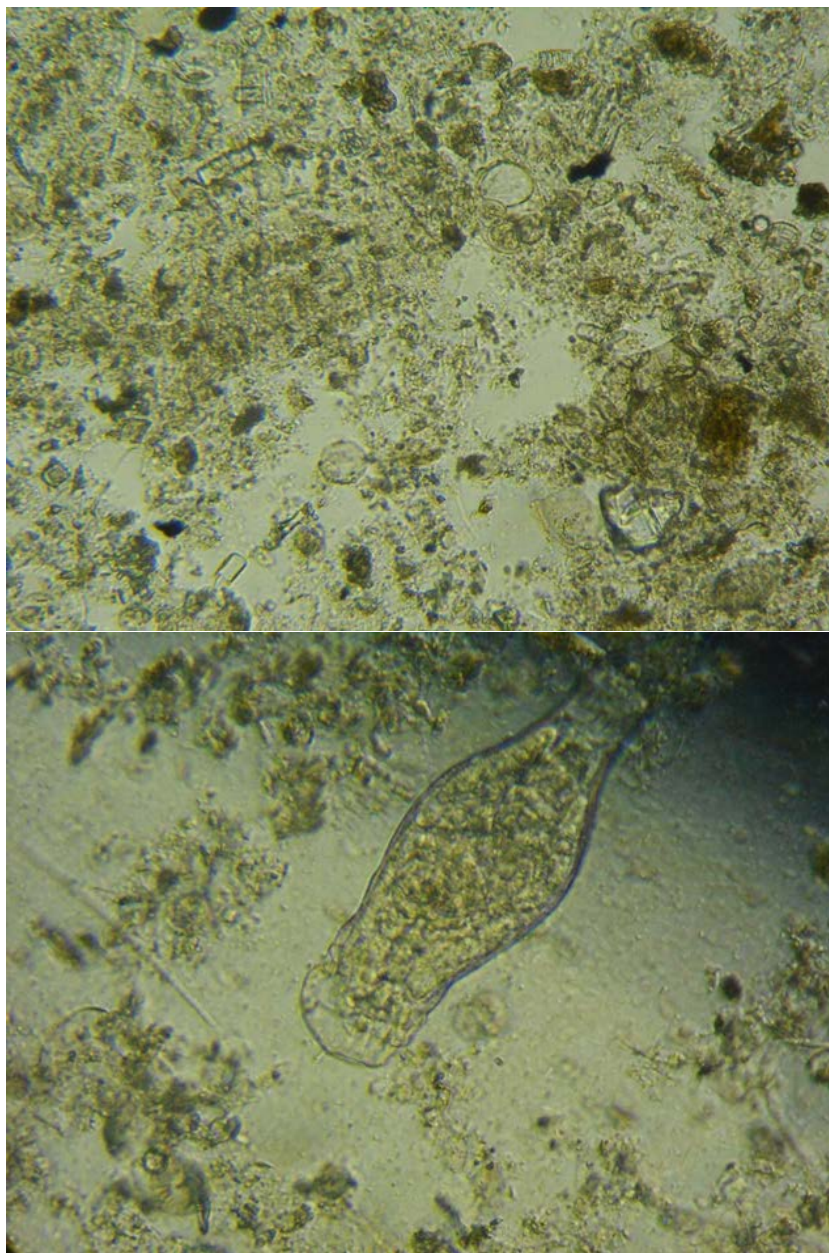


Рис. 3. Активный ил после обработки в АВС 1 мин. Микрофотография, увеличение в 160 раз.

Как видно из рисунка 3, после обработки в АВС в течение 1 мин активный ил измельчен, хлопья отсутствуют. Крупных живых простейших *Protozoa* не обнаружено (щетинковые черви *Polychaeta*, коловратки *Rotifera*). В нижней части рисунка 3 показана поврежденная мертвая коловратка *Rotifera* (с отрубленной верхней частью). Можно заметить живые более мелкие свободно плавающие простейшие *Protozoa*.

На рисунке 4 приведена микрофотография активного ила после обработки в АВС в течение двух минут.

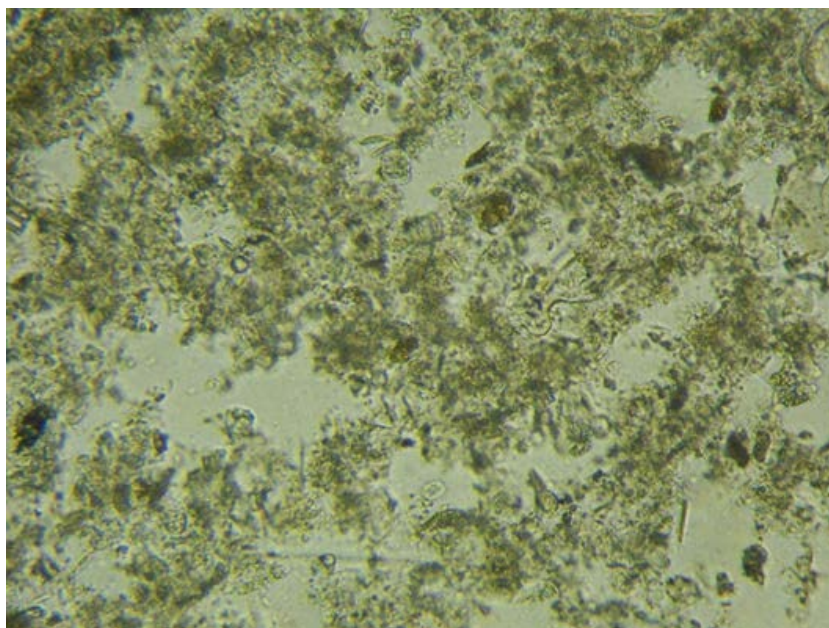


Рис. 4. Активный ил после обработки в АВС 2 мин. Микрофотография, увеличение в 160 раз.

Как видно из рисунка 4, после обработки в АВС в течение 2 мин активный ил измельчен, простейших *Protozoa*, в том числе мелких, не обнаружено.

Таким образом, после обработки активного ила в течение одной минуты в АВС крупные простейшие *Protozoa* отсутствовали, а при обработке в течение двух минут отсутствовали все мелкие, свободно плавающие простейшие *Protozoa*.

В таблицах 2 и 3 приведены результаты исследования влияния обработки смеси активного ила и сырого осадка, взятого с очистных сооружений, на жизнеспособность микроорганизмов, проведенного в лаборатории выживаемости микроорганизмов ФИЦ Биотехнологии РАН.

Таблица 2. Титр (КОЕ/мл) жизнеспособных микроорганизмов в обработанных в АВС образцах, хранящихся при 5°C.

Название образца	Время хранения образца, сут	
	0	1
Контроль	$1,3 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$
АВС 37,5	$2,2 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$
АВС 75	$2,7 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$
АВС 150	$3,3 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^6$
АВС 300	$4,8 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^6$

Как известно из [8], анаэробные микроорганизмы склонны к агрегированию – созданию флокул, хлопьев, гранул. Как видно из данных, представленных в таблицах 2 и 3, обработка в АВС приводила к разрушению хлопьев в субстрате при сохранении жизнеспособности микроорганизмов.

Таблица 3. Титр (КОЕ/мл) жизнеспособных микроорганизмов в обработанных в АВС образцах, хранящихся при 24°C.

Название образца	Время хранения образца, сут	
	0	1
Контроль	$1,3 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^7$
АВС 37,5	$2,2 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^7$
АВС 75	$2,7 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^7$
АВС 150	$3,3 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^7$
АВС 300	$4,8 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^7$

При этом улучшается массообмен микроорганизмов с питательной средой за счет тонкодисперсного измельчения субстрата (размер взвешенных частиц порядка 50–100 мкм). Также из данных, представленных в таблицах 2 и 3, видно, что развитие бактерий в питательной среде происходит быстрее при более высокой температуре. Согласно данным, полученным в [7], целесообразным представляется обработка субстрата в АВС не более 0,5 мин, так как при более длительной обработке характеристики процесса анаэробного сбраживания улучшались незначительно, что также подтверждается данными, представленными в таблице 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Обработка активного ила из SBR-реактора, очищающего сточные воды пивоваренного завода, в АВС в течение двух минут позволяет разрушить хлопья активного ила и клетки простейших *Protozoa*, которые, в случае последующей анаэробной обработки, будут являться питательной средой для консорциума анаэробных микроорганизмов.
2. Обработка смеси активного ила и сырого осадка очистных сооружений в АВС в течение 37,5–300 с позволяет разрушить хлопья активного ила, однако их обеззараживания не происходит.
3. Обработка субстратов анаэробных биореакторов в АВС не способна обеспечить обеззараживания субстратов без их последующей анаэробной обработки.
4. Обработка жидких органических субстратов в АВС позволит интенсифицировать процесс последующей анаэробной обработки за счет следующих факторов:
 - внесение в субстрат микрочастиц ферромагнетика;
 - разрушение клеток простейших *Protozoa* и образование из них питательной среды, на что не потребуется дополнительного времени удерживания в анаэробных биореакторах;
 - разрушение хлопьев активного ила без их обеззараживания, что приведет к улучшенному массообмену в анаэробных биореакторах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-25042мк.

ACKNOWLEDGEMENT

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the research project No. 18-29-25042мк.

Список литературы:

1. *Ножневникова А.Н. и др.* Биотехнология и микробиология анаэробной переработки органических коммунальных отходов. М.: Университетская книга, 2016. 320 с.
2. *Хамидов М.Г., Стрельцов С.А., Данилович Д.А.* // Коммунальный комплекс России. 2009. № 2. С. 56.
3. *Цавкелова Е.А., Нетрусов А.И.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2012. Т. 48. № 5. С. 469.
4. *Метелева Д.С., Шмакова О.А. и др.* // Всероссийская научная конференция Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013. С. 151.
5. *Кевбрина М.В., Газизова Н.Г., Коробцова В.Г.* // Водоочистка. 2013. № 1. С. 22.
6. <http://apparat-nn.ru/produktsiya/oborudovanie/chto-takoe-avs> (дата обращения: 01.04.2019).
7. *Litti Yu., Kovalev D., Kovalev A. et al.* // Journal of Physics: Conf. 2018. V. 1111, No. 1. P. 1. DOI: 10.1088/1742-6596/1111/1/012013.
8. Итоги науки и техники. Серия Биотехнология. Т. 29. М.: ВИНТИ, 1991.
9. *Лимаренко Н.В.* Обоснование параметров активатора обеззараживания стоков животноводческих предприятий. Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2018. 160 с.

References:

1. *Nozhevnikova A.N. et al.* Biotechnology and microbiology of anaerobic digestion of organic municipal waste. M.: Univers. Kniga, 2016. 320 p. [in Russian].
2. *Khamidov M.G., Streltsov S.A., Danilovich D.A.* // Kommunalnyi kompleks Rossii [Municipal complex of Russia]. 2009. No. 2. P. 56. [in Russian].
3. *Tsavkelova E.A., Netrusov A.I.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2012. V. 48. No. 5. P. 421. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0003683812050134>.
4. *Metelleva D.S., Shmakova O.A. et al.* // Proceedings of All-Russian Scientific Conference Theoretical and Experimental Chemistry through the Eyes of Young People. Irkutsk: Izd. IGU, 2013. P. 151 [in Russian].
5. *Kevbrina M.V., Gazizova N.G., Korobtsova V.G.* // Vodoochistka [Water treatment]. 2013. No. 1. P. 22 [in Russian].
6. <http://apparat-nn.ru/produktsiya/oborudovanie/chto-takoe-avs> (accessed: 01.04.2019).
7. *Litti Yu., Kovalev D., Kovalev A. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1111. No. 1. P. 1. DOI: 10.1088/1742-6596/1111/1/012013.
8. Results of science and technology. Biotechnology ser. V. 29. M.: VINITI, 1991 [in Russian].
9. *Limarenko N.V.* Substantiation of the parameters of disinfection activator of livestock enterprises. Rostov-on-Don: DGTU, 2018. 160 p. [in Russian].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Е. С. Дремичева, А. С. Гаврилов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования Казанский государственный энергетический университет,
г. Казань, Россия, *e-mail: lenysha@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Приведены результаты экспериментальных исследований кинетики осаждения избыточного активного ила, который составляет основную часть осадков сточных вод, в большом объеме образующихся после очистки воды на городских станциях биологической очистки. Образцы активного ила подвергали осаждению в присутствии химических реагентов с целью коагуляции и флокуляции твердых частиц, которые необходимо отделить от водной фазы. Для повышения эффективности разделения использовали в качестве коагулянтов сульфаты железа и алюминия, хлорид магния, а в качестве флокулянтов – крахмал и праестол. Продemonстрировано, что среди коагулянтов, способствующих разрушению гидратной оболочки избыточного активного ила, наилучший результат показал сульфат железа, в то время как применение хлорида магния было неэффективно. Установлена доза сернокислого железа, необходимая для коагуляции осадков. Полученные результаты можно использовать при рассмотрении путей дальнейшей переработки, размещения и утилизации осадков сточных вод.

Ключевые слова: избыточный активный ил, коагулянты, флокулянты, эффективность разделения, доза реагентов.

STUDY OF EFFECTIVENESS OF CHEMICAL TREATMENT OF SEWAGE SLUDGE

E. S. Dremicheva, and A. S. Gavrilo*

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
Kazan State Power Engineering University, Kazan', Russia,
*e-mail: lenysha@mail.ru

Received April 20, 2019

Abstract – The paper presents results of experimental studies on kinetics of deposition of surplus activated sludge, which constitutes the main part of sewage sludge produced in bulk at municipal biological water treatment stations. Samples of activated sludge have been deposited in the presence of chemical reagents aiming at coagulating and flocculating solid particles followed by their separation from the aqueous phase. With a focus on increasing separation efficiency, iron(II) and aluminum sulfates along with magnesium chloride have been applied as coagulants, and starch and praestol – as flocculants. It has been demonstrated that among the coagulants that contribute to the destruction of the hydrated shell of the surplus activated sludge, ferrous sulfate shows the best result, while the use of magnesium chloride is ineffective. The effective dose of ferrous sulfate required for coagulating the sediments has been determined. The data obtained can be used when considering ways for further processing, disposal and utilization of the sewage sludge.

Keywords: surplus activated sludge, coagulants, flocculants, separation efficiency, dose of reagents.

ВВЕДЕНИЕ

Важным элементом устойчивого развития общества является рациональное и эффективное использование природных и энергетических ресурсов, в том числе и промышленных отходов. Переработка отходов не только предотвращает загрязнение окружающей среды, но и экономически целесообразна. Кроме того, в геополитическом отношении Россия связана с Европейским Союзом (ЕС) программой Стратегического Сотрудничества [1]. В соответствии с этой программой, политика ЕС направлена на уменьшение количества отходов и на максимально полную их утилизацию. Безопасный сброс отходов в окружающую среду рассматривается только в качестве крайнего средства. При помощи этой программы ЕС вносит вклад не только в защиту окружающей среды, но и в сохранение первичных природных ресурсов (первичной энергии, первичных материалов).

Известно, что в процессе очистки сточных вод образуется большое количество отходов и осадков. Осадки состоят из твердых частиц органического и минерального происхождения и воды с растворенными в ней веществами.

Проблема обработки осадков, в том числе избыточного активного ила, и их утилизации на протяжении последних десятилетий является весьма актуальной, и пока не найдены универсальные пути решения этой задачи. По-прежнему многотоннажные отходы утилизируются лишь в малой степени, а их основное количество складывается на полигонах. В этой связи крайне актуальны новые технические решения в виде практических технологий по обработке и утилизации различных отходов. Принципиально важное значение имеет решение инженерных проблем, касающихся обезвоживания осадков сточных вод, в том числе и избыточного активного ила [2].

Осадки, выделяемые при биологической очистке сточных вод, по своему химическому составу относятся к ценным органическим отходам. Однако сырые осадки характеризуются высокой влажностью (до 99%) и являются опасными в санитарном и эпидемиологическом отношении, в связи с этим они нуждаются в переработке, на первой стадии которой выполняется их обезвоживание. Процесс удаления влаги из осадков сопровождается затратой определенной энергии, величина которой зависит от формы связи молекул воды с осадком и от свойств самого осадка. Наиболее полная классификация форм связи влаги с твердыми частицами была предложена акад. П.А. Ребиндером [3]. Основываясь на данной классификации, академик С.В. Яковлев полагает, что влага в структуре осадка может находиться:

- в свободной форме (при этом влагу можно практически полностью удалить с помощью механических методов и естественной сушки);
- в форме физико-механической связи (удаление влаги может быть выполнено в аппаратах, принцип действия которых основан на перепаде давления и/или нагревании);
- в форме химической связи (такая влага может быть удалена в процессе сжигания осадка) [4].

Одним из распространенных способов разрушения коллоидной структуры осадка органического происхождения и увеличения его водоотдачи является его кондиционирование перед перекачиванием на иловые площадки. В настоящее время перспективным методом кондиционирования является тепловая обработка, т.е. нагревание осадка до температуры 150–200°C и последующая выдержка в течение 0,5–2 ч. В результате такой обработки происходит резкое изменение структуры осадка, а именно денатурация, распад и растворение органических веществ, в основном белков, что положительно влияет на водоотдачу и его обезвреживание. К существенным недостаткам данного метода, ограничивающим его использование, относятся необходимость наличия реактора, сложное конструктивное оформление процесса, большие энергетические затраты, высокая концентрация органических загрязнений в фильтрате [5].

В качестве метода кондиционирования осадков наибольшее распространение получила реагентная обработка, она предполагает использование для обработки осадков неорганических реагентов, как правило, коагулянтов, или органических высокомолекулярных соединений (полиэлектролитов). Реагентный метод кондиционирования изменяет структуру осадка и улучшает его способность отдавать влагу, не требует затрат энергии, в отличие от теплового кондиционирования и жидкофазного окисления. К достоинствам данного метода следует также отнести хорошие санитарные условия эксплуатации сооружений и низкие затраты на транспортировку осадка и реагентов [6, 7].

Основную часть осадков сточных вод составляет избыточный активный ил. Сухое вещество активного ила состоит из 70...90% органических и 30...10% неорганических веществ. В сыром виде ил представляет собой амфотерную коллоидную систему, которая при pH 4...9 заряжена отрицательно. Осадки такого типа относятся к трудно фильтруемым суспензиям и плохо отдают воду при подсушивании [8].

В соответствии с *классической технологической схемой* очистки сточных вод на очистных сооружениях, в первичных отстойниках образуется сырой осадок. Влажность удаляемого сырого осадка составляет 97–96 %. Избыточный активный ил откачивается в иловую насосную станцию. Концентрация откачиваемого избыточного активного ила составляет 3–4 г/л, влажность 99,7–99,6 %. Смесь сырого осадка, избыточного активного ила и плавающих веществ подается через измельчители на уплотнители осадка. Уплотненный осадок подается на центрифуги для обезвоживания. Для кондиционирования осадков, т.е. для улучшения их водоотдающей способности, в саму центрифугу вводится рабочий раствор высокомолекулярного синтетического флокулянта катионного типа. Марка флокулянта подбирается в ходе опытно-промышленных испытаний. Приготовленный концентрированный раствор флокулянта подается в центрифугу, после которой уплотненный осадок направляется на иловые площадки.

Цель данной работы состояла в изучении зависимости эффективности реагентной обработки избыточного активного ила, составляющего основную часть осадков сточных вод, от вида реагента и его дозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы избыточного ила, отобранного с очистных сооружений г. Зеленодольск, которые предназначены для очистки бытовых сточных вод. Отбор проб ила выполняли в соответствии с методикой [9], хранение проб осуществляли не более 24 ч при температуре $3 \pm 4^\circ\text{C}$. Пробы активного избыточного ила имели следующие усредненные характеристики: влажность – 97,45%, зольность – 1,7%, плотность – 948 кг/м^3 , концентрация сухого вещества – $92,4 \text{ г/м}^3$.

В качестве коагулянтов в работе были использованы сульфаты железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, а также хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также флокулянты – крахмал и праестол марки Praestol 611 BC (кат.).

Все экспериментальные исследования проводились с использованием государственных стандартов в лабораторных условиях при температуре 20°C , давлении 100 кПа и относительной влажности воздуха 45%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики осаждения исходного избыточного ила

Наиболее простым и экономически целесообразным способом первичной обработки осадков сточных вод является их уплотнение под действием гравитационных сил, широкому распространению которого способствует самопроизвольное разделение воды и взвешенных веществ, однако скорость этого разделения определяется формой связи влаги с частицами осадка. Максимально быстро происходит разделение осадков, содержащих свободную влагу. Однако в случае коллоидных систем разделение под действием сил гравитации происходит с малыми скоростями, кроме того при длительном нахождении в бескислородной среде осадки имеют склонность к загниванию. Согласно СНиП, осадки не рекомендуется уплотнять более 3 часов. Поэтому в данной работе проводили исследования и в дальнейшем сравнивали значения эффективности самопроизвольного разделения исходного осадка избыточного ила и осадка, кондиционированного реагентами.

Скорости разделения суспензий определяются кинетикой осаждения взвешенных веществ путем построения кинетических кривых осаждения. Исследованиями установлено, что при осаждении взвесей из воды происходит их агломерация, и условия подобия осаждения взвесей (равенство эффектов осветления) соблюдаются при:

$$h_1 / \tau_1 = h_2 / \tau_2,$$

где h_1 и h_2 – высота сосудов, в которых происходит процесс осветления до значения эффекта осветления, равного 50%; τ_1 и τ_2 – продолжительность

осветления. Под эффектом осветления подразумевают относительное количество выпавшей из суспензии взвеси.

Кривые кинетики осаждения хорошо описываются следующим уравнением общего вида:

$$\mathcal{E}_\tau = (\tau/120)^{a/\tau} \mathcal{E}_{120},$$

где $\mathcal{E}_{120}$ и $\mathcal{E}_\tau$ – эффекты осветления воды при продолжительности отстаивания соответственно τ и 120 мин; a – коэффициент, зависящий от свойств взвесей, концентрации их в воде и высоты столба воды.

Коэффициент a устанавливается опытным путем и рассчитывается по формуле:

$$a = \frac{\lg \tau_2 - \lg \tau_1}{\lg h_2 - \lg h_1}.$$

Величина $\mathcal{E}_{120}$ может быть вычислена с использованием данных, определяемых при контроле качества осветленной воды, по формуле:

$$\mathcal{E}_{120} = \frac{C_0 - C_{120}}{C_0} \cdot 100, \%$$

где C_0 – концентрация взвесей в исходной воде; C_{120} – концентрация взвесей в воде после отстаивания воды в течение 120 мин; $C_0 - C_{120}$ – количество оседающих веществ.

Таким образом, для построения кривой кинетики осаждения взвесей достаточно определить значение коэффициента a .

Изучение кинетики седиментации проводилось гравиметрическим методом при помощи цилиндров. Высота слоя суспензии в цилиндрах составляла $H_c = 320$ мм [10].

Тщательно перемешанная магнитной мешалкой суспензия переливалась в мерный цилиндр, и далее замерялись время и высота слоя надильной воды, и рассчитывался эффект осветления. Замеры проводили каждые 5–10 минут в течение 1 ч для получения более четкой картины. Результаты представлены на рис. 1.

Исследование осаждения избыточного ила в присутствии реагентов – коагулянтов и флокулянтов

На следующем этапе работы исследовали эффект разделения избыточного активного ила (ИАИ) методом осаждения в присутствии коагулянтов и флокулянтов.

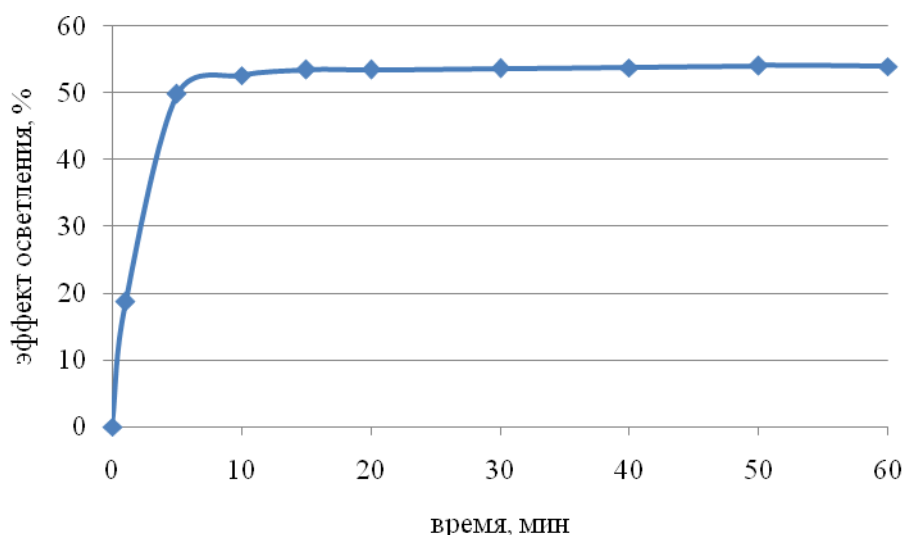


Рис. 1. Кривая осаднения исходной пробы активного ила.

Реагентную обработку коагулянтами и флокулянтами минерального и органического происхождения применили для уменьшения влажности осадка. Для этого обычно применяют минеральные реагенты – соли железа (Fe^{3+}), алюминия (Al^{3+}), а также известь (CaO), причем наиболее широко используется хлорное железо (FeCl_3), применяемое в сочетании с известью. Кроме того, для обезвоживания осадков сточных вод широкое применение получили синтетические флокулянты – полиакриламид и сополимеры на его основе, которые образуют плотные агрегаты, обладающие высокой прочностью к усилию сдвига. Однако осадки биологической очистки сточных вод в основном содержат отрицательно заряженные частицы, поэтому для флокуляции таких осадков требуются флокулянты катионного типа. Катионные флокулянты образуют дополнительные химические связи между положительно заряженными катионами полимера и отрицательными анионами на поверхности частиц загрязнений. Помимо образования дополнительных связей, положительно заряженные катионы нейтрализуют отрицательный заряд взвешенных частиц, отталкивающий их друг от друга, что еще больше активизирует процесс их объединения с образованием флоккул. Широкую известность получили флокулянты катионного типа ВА-2, ВА-3, ВПК-101, ВПК-402 и др. Различные типы этих веществ подбираются индивидуально в зависимости от условий осаднения и характеристик осадка.

В данной работе в качестве коагулянтов использовались сульфаты железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, а также хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве флокулянтов для обезвоживания ИАИ с очистных сооружений г. Зеленодольск было предложено проверить свойства альтернативных реагентов – крахмала, природного флокулянта – высшего полисахарида и праестола (Praestol 611 BC (кат.)), который изготавливается в катионном, анионном и неионном виде. Данные флокулянты чаще применяются для очистки сточных вод и для интенсификации коагуляции при водоподготовке. Для полной реакции ИАИ с реагентами проводили непрерывное перемешивание проб в

течение 1 ч магнитной мешалкой с числом оборотов 1500 об/мин. Коагулянты использовали в виде водных растворов в диапазоне концентраций 1–10%, флокулянты – как 0,1–1% водные растворы. В эксперименте реагенты были взяты в концентрации 1%. Результаты экспериментов по определению эффективности разделения проб ИАИ приведены на рис. 2.

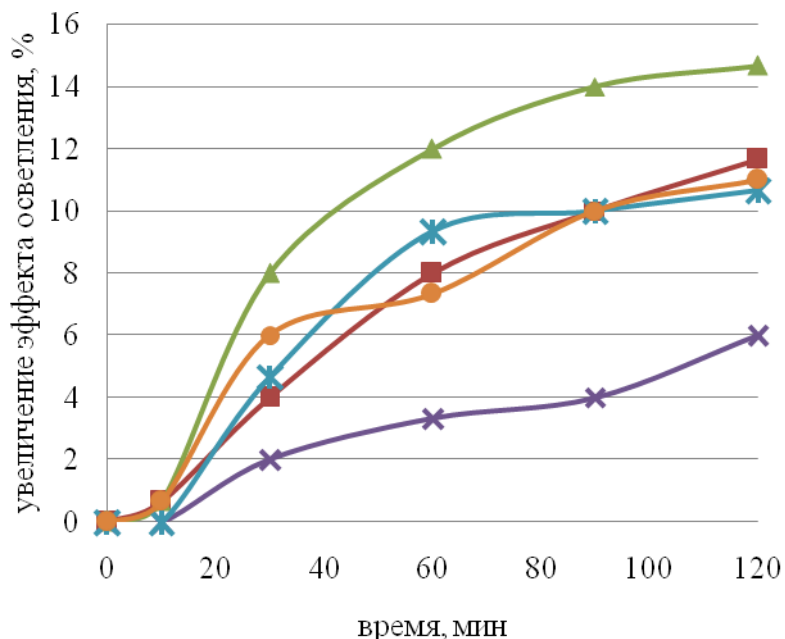


Рис. 2. Увеличение эффективности разделения проб ИАИ относительно исходной пробы в зависимости от времени при применении различных коагулянтов и флокулянтов: ■ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; ▲ – FeSO_4 ; × – MgCl_2 ; ж – крахмал; ● – праестол.

Как видно из рисунка, при времени отстаивания 120 мин наибольший эффект осветления показал сульфат железа(II) – 14,5%. Сульфат алюминия, крахмал и праестол показали практически идентичные результаты в диапазоне 10,5–11,5%; хлорид магния увеличивал эффективность незначительно (6%) по сравнению с осаждением без добавления реагентов.

Низкие значения эффективности сульфата алюминия можно объяснить тем, что процессы обработки алюминийсодержащими коагулянтами производятся в узком интервале pH (pH = 6,2–6,5), в то время как известно, что значения pH ИАИ находится в диапазоне от 4 до 9.

Хлорид магния обладает низкой коагулирующей способностью, по-видимому, в связи с низким зарядом иона магния (+2), кроме того, очистка солями магния производится при pH = 11, поэтому вместе с MgCl_2 необходим ввод дополнительных реагентов.

Крахмал в качестве флокулянта обладает слабой флокулирующей способностью в нейтральной среде, но эта способность существенно улучшается в сильнощелочных растворах (pH > 10). В зависимости от степени сбраживания или содержания органической субстанции лучшее хлопьеобразование дают марки Праестол с катионной активностью. Здесь

существует эмпирическое правило: чем сильнее степень сбраживания, тем ниже требуемая катионоактивность. При сыром осадке, активном иле или смешанном шламе наиболее подходящими являются флокулянты марки Праестол с высокой катионной активностью. Преобладающая часть активного ила требует повышенную степень катионоактивности. Этим, по-видимому, можно объяснить то, что выбор Praestol 611 BC (кат.) для обезвоживания данного типа осадков в нашем исследовании не дал удовлетворительных результатов.

Таким образом, для разрушения гидратной оболочки ИАИ в качестве коагулянта в дальнейших экспериментах применяли сульфат железа.

Дозы химических реагентов, необходимые для коагуляции осадков, зависят от удельного сопротивления фильтрации осадков: чем оно выше, тем больше реагентов требуется для его снижения. Доза сернокислого железа в каждом конкретном случае устанавливалась экспериментальным путем и варьировалась от 1 до 10 мл 1%-ного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 150 мл осадка. Эксперимент проводился аналогично с замером времени осаждения и толщины слоя осадка. Результаты представлены на рис. 3.

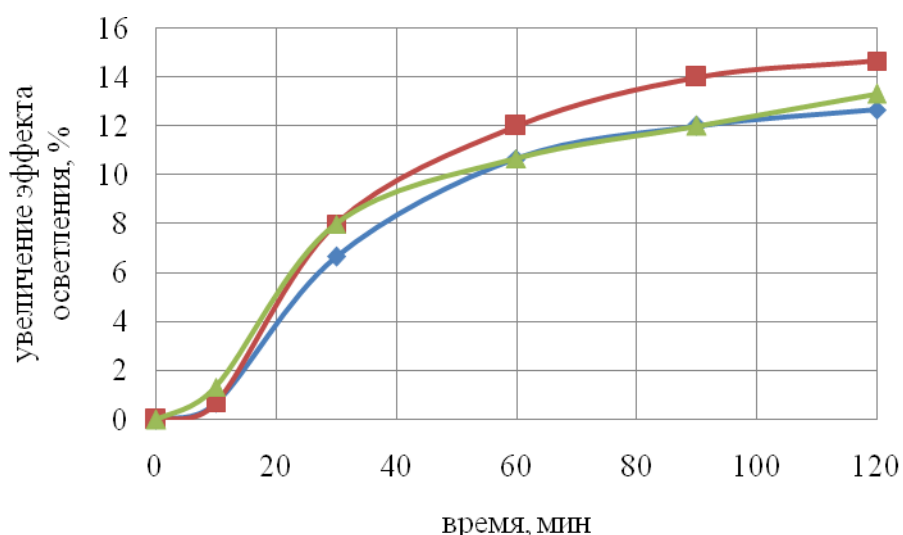


Рис. 3. Увеличение эффективности разделения влажного осадка относительно исходной пробы в зависимости от времени и дозы сульфата железа: ♦ – 1 мл; ■ – 5 мл; ▲ – 10 мл.

Эксперименты показали, что оптимальный показатель эффективности реагентной обработки избыточного активного ила, при котором разделение идет стабильно, соответствует эксперименту с применением соотношения 5 мл 1%-ного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 150 мл осадка. Дальнейшее увеличение дозы коагулянта на скорость обезвоживания не влияет, поэтому для 1%-ного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ оптимальной дозой целесообразно считать 5 мл на 150 мл осадка.

Кроме того, предполагается, что выбранный реагент может быть применен на аналогичных городских биологических очистных сооружениях для обработки избыточного активного ила с высокой концентрацией

органических загрязнений в фильтрате. Для сооружений с содержанием антропогенных токсикантов различной природы (нефтепродуктов, пестицидов, ПАВ, тяжелых металлов и т.д.) необходимо проводить аналогичные исследования с целью выбора оптимальных условий обезвоживания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведены исследования эффективности реагентной обработки избыточного активного ила, содержащегося в осадках сточных вод с очистных сооружений. Изучена кинетика седиментации проб ила и построена кривая осаждения.

Проведены эксперименты по разделению твердых частиц осадка и воды в отсутствии и присутствии коагулянтов – сульфатов железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и флокулянтов – крахмала и праестола (Praestol 611 BC (кат.)). Получено, что наилучшие результаты показал сульфат железа, а использование хлорида магния неэффективно.

Поскольку затраты на реагенты для коагуляции осадков составляют основную часть эксплуатационных затрат по обезвоживанию осадков сточных вод, доза коагулянта должна быть минимальной и в то же время обеспечивать достаточную производительность аппаратов разделения, что и было главным условием, которого придерживались в проведенных исследованиях.

Полученные данные для зольности активного ила показали, что разовое внесение реагентов не оказывает значительного влияния на увеличение количества минеральной части осадков. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что применение указанных реагентов является не только эффективным, но и универсальным методом для улучшения водоотдающих характеристик активного ила. На основе полученных данных по улучшению степени осаждения и уплотнения осадков сточных вод будут рассматриваться пути дальнейшей переработки, размещения и утилизации осадков сточных вод, образующихся на станциях очистки воды.

Список литературы:

1. Пинаев В.Е., Чернышев Д.А. // Интернет-журнал «Науковедение». 2014. № 4. <https://naukovedenie.ru/PDF/04EVN414.pdf> (дата обращения 31.03.2019).
2. Ксенофонтов Б.С. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 9. С. 4. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-9-4-7.
3. Моран Э., Плеханов А.В., Лобанов Ф.И. // Водоснабжение и санитарная техника. 2017. № 6. С. 47.
4. Сибиева Л.М., Ежкова Д.В., Сироткин А.С., Вдовина Т.В. // Вода: химия и экология. 2017. № 7 (109). С. 31.
5. Гапоненков И.А., Федорова О.А. // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 4. С. 681.
6. Сизых М.Р. // Вестник Бурятского государственного университета. 2013. № 3. С. 17.
7. Вербовский О.В. Дис. ... канд. техн. наук. Ровно: Укр. гос. акад. водного хозяйства, 1996.
8. Стрекалова Д.О., Савелова Е.А. // Аллея науки. 2018. Т. 2. № 3 (19). С. 385.
9. ФР 1.31.2008.04397 «Методика выполнения измерений массовой концентрации активного ила». М.: Акварос, 2008.

10. Дремичева Е.С., Гаврилов А.С. // Химическая безопасность. 2018. Том 2. № 2. С. 286. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14122.

References:

1. Pinaev V.E., Chernyshev D.A. // Online magazine «Naukovedenie» [Science]. 2014. No. 4. <https://naukovedenie.ru/PDF/04EVN414.pdf> (accessed 31.03.2019) [in Russian].
2. Ksenofontov B.S. // *Ecologiya i promishlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia]. 2018. V. 22. No. 9. P. 4 [in Russian]. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-9-4-7.
3. Moran E., Plekhanov A.V., Lobanov F.I. // *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Watersupply and sanitary equipment]. 2017. No. 6. P. 47 [in Russian].
4. Sibieva L.M., Ezhkova D.V., Sirotkin A.S., Vdovina T.V. // *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology]. 2017. No. 7 (109). P. 31 [in Russian].
5. Gaponenkov I.A., Fedorova O.A. // *Vestnik MGTU* [Bulletin of MSTU]. 2013. V. 16. No. 4. P. 681 [in Russian].
6. Szykh M.R. // *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Buryat State University]. 2013. No. 3. C. 17 [in Russian].
7. Verbovskiy O.V. PhD Thesis (Engineering). Rovno: Ukr. State Acad. Water Management, 1996 [in Ukrainian].
8. Strekalova D.O., Savelova E.A. // *Alleya Nauki* [Alley of Science]. 2018. V. 2. No. 3 (19). P. 385 [in Russian].
9. FR 1.31.2008.04397. Methods for measuring mass concentration of active sludge. Moscow: Akvaros, 2008 [in Russian].
10. Dremicheva E.S., Gavrilov A.S. // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 2. P. 286 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14122.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРМЕТАНОВ

Л. И. Мухортова^{1}, Т. Г. Константинова¹, В. П. Эндюскин¹, Ю. Т. Ефимов²*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, г. Чебоксары, Россия, *e-mail: mlimait@rambler.ru

²ПАО «Химпром», г. Новочебоксарск, Россия

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования процесса очистки отходов в производстве хлорметанов - отработанной серной кислоты, которая получается на стадии разложения отработанного олеума. Предложена технология переработки отработанной серной кислоты, которая состоит из двух последовательных стадий. Первая стадия включает термическую обработку смеси отработанной серной кислоты и отработанного олеума с целью окисления содержащихся в них нежелательных органических примесей, а вторая стадия – получение осветленной регенерированной серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 не менее 76%, которая далее может быть утилизирована в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: олеум, отработанная серная кислота, очистка, обесцвечивание, пероксид водорода.

UTILIZATION OF WASTE GENERATED IN CHLOROMETHANE PRODUCTION

L. I. Mukhortova^{1}, T. G. Konstantinova¹, V. P. Endyuskin¹, and Yu. T. Efimov²*

¹Chuvash State University, Cheboksary, Russia, *e-mail: mlimait@rambler.ru

²PAO "Khimprom", Novocheboksarsk, Russia

Received December 12, 2018

Abstract – The results are presented for studying waste treatment procedure involved in the process of manufacturing chloromethanes, i.e. purifying waste sulfuric acid, which is obtained at the stage of decomposition of waste oleum. A technology is proposed for processing waste sulfuric acid, which consists of two successive steps. The first step includes heat treatment of a mixture of waste sulfuric acid and waste oleum aiming at oxidizing undesirable organic impurities contained in the mixture, while the second step represents production of clarified regenerated sulfuric acid with a mass fraction of H_2SO_4 of at least 76%, which can be further utilized in a variety of industrial production processes.

Keywords: oleum, waste sulfuric acid, refining, discoloration, hydrogen peroxide.

ВВЕДЕНИЕ

В отечественной промышленности хлорметаны получают газофазным термическим хлорированием природного газа (метана) газообразным хлором при температуре 470–510°C по радикальному цепному механизму. При этом последовательно образуются продукты замещения: хлористый метил (CH_3Cl), метиленхлорид (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3) и четыреххлористый углерод (CCl_4) [1, 2]. Основным товарным продуктом является хлороформ, так как производство хлористого метила и четыреххлористого водорода запрещено по экологическим требованиям, а потребность рынка в метиленхлориде сокращается год от года.

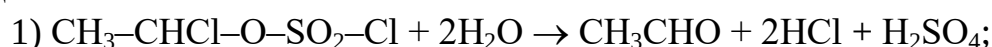
В процессе хлорирования метана образуется хлористый водород, который является основным газообразным побочным продуктом реакции. Очистка реакционной смеси от хлористого водорода проводится методом абсорбции с получением абгазной соляной кислоты, которая используется как товарный продукт, для внутреннего потребления или как сырье для получения хлорида кальция [3, 4].

Природный газ, применяемый в технологическом процессе, содержит примеси гомологов метана: этан, пропан, изобутан, бутан, изобутан, пентан, изопентан и др., содержание которых в природном газе разных месторождений может достигать до 7% об. [5]. Гомологи метана также взаимодействуют с хлором с образованием соответствующих хлорпроизводных, в том числе 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена.

Для получения хлороформа высокого качества, востребованного на рынке, требуется удалить из хлороформа-сырца примеси 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена. Наиболее широкое применение в промышленности находит обработка хлороформа-сырца олеумом, содержащим не менее 24% серного ангидрида. При этом протекают реакции этерификации и образуются продукты 1-хлорэтиловый эфир хлорсульфоновой кислоты, 1,2-дихлорэтиловый эфир серной кислоты, а также продукты взаимодействия серного ангидрида с хлороформом (пиросульфурилхлорид и хлорсульфоновая кислота).

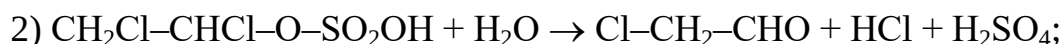
Продукты этерификации хорошо растворяются в олеуме, но не растворяются в хлороформе. Учитывая различие в плотности хлороформа и олеума, значения которой при 20°C у хлороформа-сырца находятся в интервале от 1,473 г/см³ до 1,491 г/см³, а у олеума с массовой долей 24% – от 1,911 г/см³ до 1,917 г/см³, а также плохую растворимость хлороформа в олеуме, реакционную массу разделяют в процессе отстаивания на хлороформ и отработанный олеум (ОО).

При последующей обработке ОО водой на стадии разложения протекают реакции:



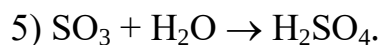
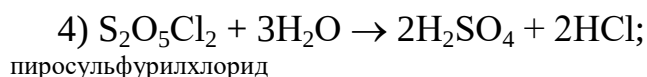
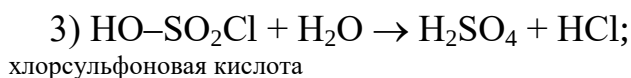
1-хлорэтиловый эфир
хлорсульфоновой кислоты

ацетальдегид



1,2-дихлорэтиловый эфир
серной кислоты

хлоруксусный
альдегид



Образующиеся альдегиды способны вступать в реакции поликонденсации с формированием высокомолекулярных продуктов.

После разложения ОО получают 73–76%-ную отработанную серную кислоту (ОСК) темно-коричневого цвета (почти черного), содержащую органические примеси. Сбыт ее ограничен, поэтому ОСК временно хранят на территории предприятия, а частично направляют на биологические очистные сооружения после разбавления и нейтрализации.

Целью данной работы являлась разработка технологии очистки ОО и/или ОСК, образующихся на стадии олеумной очистки хлороформа-сырца от органических примесей, и получение регенерированной серной кислоты (РСК) с улучшенными потребительскими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали промышленные образцы ОО и ОСК производства хлорметанов ПАО «Химпром».

Состав ОО (% масс.):

- серный ангидрид – 5;
- серная кислота – 68;
- 1,2-дихлорэтиловый эфир серной кислоты – 9;
- 1-хлорэтиловый эфир хлорсульфоновой кислоты – 10;
- пиросульфурилхлорид – 5;
- хлорсульфоновая кислота – 3.

Состав образцов ОСК (% масс.):

- серная кислота – 72,02–72,28;
- хлористый водород – 0,10–0,12;
- ацетальдегид – 0,49–0,56;
- хлоруксусный альдегид – 0,09–0,12;
- продукты конденсации альдегидов – 0,43–0,48;
- остальное – вода.

В процессе работы качество исходных образцов ОО, ОСК, а также результаты экспериментов оценивали по внешнему виду, значению кислотности по H_2SO_4 и показателю химического потребления кислорода (ХПК).

Внешний вид образцов оценивали визуально. Кислотность определяли методом титрования раствором гидроксида натрия.

ХПК характеризует суммарное содержание в воде органических веществ по количеству окислителя, израсходованного на окисление химически связанного кислорода. Использовали бихроматный метод определения ХПК по ГОСТ 31859-2012 [8]. Образцы предварительно разбавляли дистиллированной

водой. По изменению величины ХПК до и после проведения экспериментов оценивали эффективность очистки ОСК.

В таблице 1 представлены показатели качества образцов ОСК.

Таблица 1. Показатели качества образцов ОСК

№ образца	Кислотность по H ₂ SO ₄ ,		ХПК, гО ₂ /дм ³	Внешний вид
	г/дм ³	% масс.		
1	1187,87	72,020	32,00	Темно-коричневая жидкость
2	1208,18	73,251	40,80	Темно-коричневая жидкость
3	1301,31	78,898	74,85	Темно-коричневая жидкость
4	1218,33	73,867	40,80	Темно-коричневая жидкость
5	1323,60	80,249	53,60	Темно-коричневая жидкость
6	1226,77	74,378	74,85	Темно-коричневая жидкость
7	1071,20	64,946	94,79	Темно-коричневая жидкость
8	1267,57	76,852	59,54	Темно-коричневая жидкость

Представленные в таблице 1 результаты анализа показывают, что все образцы темно-коричневого почти черного цвета, кислотность изменяется в интервале от 1071,2 до 1323,6 г/л (64,9–80,3%), а ХПК – 32–94,78 г О₂/дм³. Последний показатель свидетельствует о большом содержании органических примесей.

Известно, что технология переработки ОСК определяется свойствами примесей, входящих в ее состав. Для ОСК, содержащей окрашенные органические примеси, представляют интерес окислительные методы регенерации [6].

В работе исследованы методы окисления органических примесей, в том числе окрашенных, в ОО, ОСК или их смеси серной кислотой, серным ангидридом и 38%-ным пероксидом водорода. Пероксид водорода как окислитель обладает важным достоинством: он не загрязняет ОСК продуктами разложения. Благодаря своему высокому окислительному потенциалу и большому количеству выделяющейся при разложении энергии, он является сильным окислителем и обесцвечивает окрашенные примеси.

Методика окисления органических примесей серной кислотой

Роль окислителя выполняет серная кислота, содержащаяся в ОСК. При этом альдегиды окисляются до соответствующих кислот:



Окисление проводили при температуре 270–290°C в четырехгорлой круглодонной колбе, снабженной термометром, мешалкой и капельной воронкой. Нагрев реакционной массы осуществляли на бане со сплавом Вуда с электрообогревом. К колбе присоединяли через насадку Вюрца прямой холодильник с приемником. Через холодильник пропускали холодную воду. В колбу наливали ОО или ОСК или смесь ОО с ОСК, нагревали до заданной

температуры и перемешивали определенное время. Выделяющиеся газы и пары поступали в холодильник, часть паров конденсировалась и стекала в приемник, а несконденсированные пары и газы улавливались в двух последовательно соединенных склянках Дрекселя, заполненных раствором щелочи.

Определяли показатели качества РСК и рассчитывали эффективность очистки по снижению величины ХПК.

Методика окисления органических примесей в вакууме

Для снижения температуры процесса была изучена возможность проведения процесса под вакуумом, в этом случае установку подключали к вакуумному водоструйному лабораторному стеклянному насосу и создавали разрежение 25-30 кПа. Величину давления в установке измеряли вакуумметром ВИТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность очистки отработанного олеума и/или ОСК от содержащихся в них нежелательных примесей зависит от состава исходных ОО и ОСК, типа используемого окислителя и условий обработки.

Использование в качестве окислителей серной кислоты или серного ангидрида, содержащихся в исходных продуктах, является наиболее экономически выгодным. Было изучено влияние продолжительности и температуры обработки на эффективность очистки ОО, ОСК и их смесей при разном соотношении ОО к ОСК (таблица 2).

Данные, представленные в таблице 2, показывают, что термическая обработка ОО малоэффективна. При обработке ОСК достигается степень очистки по ХПК не менее 88%. При повышении температуры обработки эффективность очистки ОСК снижается, но возрастает при увеличении продолжительности обработки. Максимальная эффективность очистки смеси ОО и ОСК достигается при их соотношении 5 : 1 и времени обработки 10 мин.

Следует отметить, что в процессе обработки кислотность РСК повышается за счет выпаривания и достигает при обработке ОСК – 88%, а при обработке смеси ОО и ОСК – 96%.

Внешний вид всех образцов РСК практически не изменяется, остается темно-коричневым почти черным, поэтому для получения товарной серной кислоты была изучена возможность обесцвечивания ОСК обработкой окислителями. В качестве окислителей использовали 38%-ный раствор пероксида водорода или 69%-ную азотную кислоту. РСК обрабатывали на вышеописанной установке, медленно приливая окислители к РСК. Варьировали расход окислителей, температуру и продолжительность обработки. Установлено, что при обесцвечивании пероксидом водорода оптимальными условиями являются температура 65–70°C и время обработки не менее 1 часа. При повышении температуры до 120–125°C степень очистки снижалась.

Таблица 2. Результаты опытов по методике окисления серной кислотой

№	Загружено		Условия обработки		Получено РСК		Степень очистки, %	Примечание
	образец	ХПК, г O ₂ /л	время, мин	температура, °С	ХПК, г O ₂ /л	внешний вид		
1	ОО	137	60	290	89	черная жидкость с небольшим осадком	35,1	
2	ОСК	40,8	10	270	4	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	90,2	
3	ОСК	40,8	60	270	2	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	95	
4	ОСК	32	10	290	3,7	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	88,4	
5	ОСК	32	60	290	1,9	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	94,2	
6	ОО + ОСК	70,1	10	270	10,9	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	85,3	объемное соотношение ОО : ОСК = 5 : 1
7	ОО + ОСК	75,4	30	270	15,6	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	79,3	объемное соотношение ОО : ОСК = 5 : 1
8	ОО + ОСК	76,1	30	270	15,55	темно-коричневая жидкость с небольшим осадком	79,5	объемное соотношение ОО : ОСК = 2,7 : 1

Расход окислителей зависит от качества исходной ОСК. При обесцвечивании в оптимальных условиях была получена ОРСК светло-коричневого цвета, но в случае пероксида водорода степень очистки составляла 97,25%, а азотной кислоты – 73,01%. Кроме того, при обесцвечивании азотной кислотой выделяется тетраоксид диазота, на улавливание которого требуется дополнительный расход щелочи при обезвреживании отходящих газов. При использовании пероксида водорода побочных продуктов не образуется, поэтому в качестве окислителя предлагается использовать пероксид водорода.

В связи с тем, что для проведения технологических процессов при температуре 270–290°С трудно подобрать конструкционные материалы для реактора, устойчивые к кислотной коррозии, была исследована возможность получения регенерированной СК при более низких температурах в вакууме. Опыты проводили на описанной выше установке. В колбу загружали ОСК или РСК с предыдущей операции, включали мешалку и при перемешивании нагревали до 100–110°С. Затем в течение 30–40 мин загружали отработанный олеум, перемешивали 1–2 ч при температуре 120–130°С и подключали вакуум. Реакционную массу выдерживали 2–6 ч при температуре 120–130°С, затем начинали прикапывать 38%-ный раствор пероксида водорода в течении 2–6 ч.

Отходящие газы улавливали в склянке Дрекслея. Расход пероксида водорода определяли визуально по обесцвечиванию СК. После загрузки окислителя реакционную массу охлаждали, отключали вакуум и анализировали полученные РСК и ОРСК. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты экспериментов по обесцвечиванию, проведенных при уменьшенном давлении

№	ОСК		ОО		Условия обработки				ОРСК	
	масса, г	ХПК, г O ₂ /л	масса, г	ХПК, г O ₂ /л	объем 38%-ного H ₂ O ₂ , мл	температура, °С	давление, кПа	время, час	цвет	ХПК, г O ₂ /л
1	46,2	40,8	175,2	137	40	120–130	50	2	черный	114,2
					80	120–130	50	6	черный	89
2	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	25	6	светло-коричневый	17,2
3	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	светло-коричневый	6,2
4	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	5	светло-коричневый	7,0
5	46,2	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	4	коричневый	22,6
6	52,6	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	светло-коричневый	5,8
7	44,7	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	коричневый	30,8
8	35,0	40,8	175,2	80	28,5	115–120	50	6	темно-коричневый	48,4
9	46,2	40,8	175,2	80	57	115–121	49	6	бесцветный	0,11

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что оптимальными условиями получения ОРСК являются давление 50 кПа, температура обработки 115–120°С, время обработки 5–6 ч. Соотношение массы ОСК к массе ОО – не более 1 : 3,3. Полученная ОРСК имеет светло-коричневый цвет, ХПК – 6,2 г O₂/л. При увеличении расхода окислителя возможно получение бесцветной серной кислоты. В составе ОРСК содержится более 76% серной кислоты, 2,5–3,0% уксусной кислоты, 3,5–4,0% муравьиной кислоты, не более 0,1% неидентифицированных примесей, остальное – вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований разработана и рекомендуется следующая технология переработки отработанного олеума – отхода производства хлорметанов: в реактор загружают 73–76%-ную ОСК, нагревают до 110°С и принимают отработанный олеум в соотношении по массе не более 1 : 3,3, перемешивают 2 ч при 110–120°С, создают разрежение 50 кПа и обрабатывают при этой температуре и разрежении в течении 5–6 ч 38%-ным раствором пероксида водорода. Получают серную кислоту с массовой долей не

менее 76% улучшенного качества, которая может быть далее использована в производстве. Таким образом, предлагаемая технология получения ОРСК позволяет переработать накопившуюся грязную ОСК в товарный продукт, пригодный для вторичного использования в промышленности.

Список литературы:

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. М.: Химиздат, 2007. 297 с.
2. Мухортова Л.И., Константинова Т.Г. // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 04 (54). Ч. 4. С. 79.
3. Эндюськин В.П., Ефремов Ю.Т., Константинова Т.Г., Мухортова Л.И. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 32. № 7. С. 53.
4. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I. СПб: Профессионал, 2002. 662 с.
5. Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Мусина А.М. и др. Экология и промышленность России. 2012. № 1. С. 20.

References:

1. Potekhin V.M., Potekhin V.V. Fundamentals of theory of chemical processes, technology of organic substances and oil refining. M.: Khimizdat, 2007. 297 p. [in Russian].
2. Mukhortova L.I., Konstantinova T.G. // Mezhdunarodnyi nauchno-issledov. zhurnal [International Research Journal]. 2017. No. 04 (54). Part 4. P. 79 [in Russian]. DOI: 10.23670/IRJ.2017.58.101.
3. Endyuskin V.P., Efremov Yu.T., Konstantinova T.G., Mukhortova L.I. // Ecology and Industry of Russia. 2018. V. 32. No. 7. P. 53 [in Russian]. DOI 10.18412/1816-0395-2018-7-50-53.
4. New reference book for chemist and engineer. Raw materials and products of industry of organic and inorganic substances. Part I. SPb.: Professional, 2002. 662 p. [in Russian].
5. Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Musina A.M. et al. // Ecology and Industry of Russia. 2012. No. 1. P. 20 [in Russian]. DOI 10.18412/1816-0395-2012-1-20-22.

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ЗИМНИЙ ПЕРИОД ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. С. Антропова, М. А. Водянова, А. В. Сбитнев, Е. Г. Абрамов, А. Е. Середа*

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия, *e-mail: lab.pochva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

Аннотация – В статье обоснована актуальность подбора оптимального метода химического анализа атмосферного воздуха с целью идентификации и количественного определения компонентов солей, входящих в состав противогололедных материалов (ПГМ), применяемых в настоящее время в г. Москве в зимний период. Проведена оценка химического состава различных видов ПГМ материалов и выбраны индикаторные ионы для анализа. Приведены результаты собственных экспериментальных исследований по анализу проб атмосферного воздуха, отобранных в зимний период в г. Москве, с использованием различных поглотительных устройств и методов химического анализа (ионная хроматография, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой). Выявлены ограничения использования современных аспираторов в условиях отрицательных температур в зимний период. Показано, что уровень содержания ионов натрия и хлора в атмосферном воздухе г. Москвы значительно превышает соответствующие фоновые показатели природного происхождения. Подчеркнута необходимость продолжения исследований в данном направлении в целях совершенствования подхода к выбору оптимального метода химического анализа и способов отбора проб, что имеет важное значение с точки зрения снижения негативного воздействия ПГМ на окружающую среду и здоровье населения.

Ключевые слова: противогололедные материалы, загрязнение воздуха, химический анализ, риск для здоровья.

ASSESSMENT OF METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF WINTER ATMOSPHERIC AIR WHEN APPLYING DEICING MATERIALS

N. S. Antropova, M. A. Vodyanova, A. V. Sbitnev, E. G. Abramov, and A. E. Sereda*

Federal State Budgetary Institution “Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks” of Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia, *e-mail: lab.pochva@mail.ru

Received April 25, 2019

Abstract – The paper outlines the relevance of choosing an optimal method for atmospheric air chemical analysis, capable to provide an appropriate identification and quantification of salts ingredients that make up the major part of deicing materials (DMs), currently used in winter period in Moscow. Chemical composition evaluation of various types of DMs has resulted in selection of indicator ions for subsequent analytical procedures. The authors’ own experimental data on analyzing atmospheric air samples collected in winter in Moscow using various absorption devices and chemical analytical methods (i.e. ion chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry) are presented. A series of limitations of applying modern aspirators under conditions of sub-zero winter temperatures are revealed. Sodium and chlorine ion levels in the atmospheric air of Moscow are found to be significantly higher than the corresponding background level of natural origin. An urgent necessity to continue research in this area has been

emphasized with the focus on improving the approach for selection of the optimal method for chemical analysis and sampling procedures, which is highly important in terms of reducing a negative impact of DMs on public health and environment.

Keywords: deicing agents, air pollution, chemical analysis, health risks.

ВВЕДЕНИЕ

В крупных городах объекты окружающей среды и здоровье населения подвергаются постоянному негативному воздействию различной степени опасности. В зимний период дополнительный вклад в это воздействие вносит отдельная группа веществ – противогололедные материалы (ПГМ), применение которых считается наиболее оперативным и эффективным способом борьбы с обледенением объектов дорожного хозяйства. Для снижения травматизма и сокращения дорожно-транспортных происшествий необходимо использовать химические противогололедные реагенты (ПГР) в значительных масштабах, что может являться одной из причин химического загрязнения компонентов окружающей среды (почвы, воды и атмосферного воздуха) с последующим их влиянием на здоровье человека.

Для достижения высоких результатов при обеспечении безопасности на дорогах используют системный подход, подразумевающий своевременный выбор наиболее результативного, экономически целесообразного и экологичного метода обработки дорог. Выбор метода обусловлен также погодными условиями. В связи с этим существуют принципиальные различия в видах применяемых материалов, их составе и технологиях обработки дорог [1].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПГМ И ВЫБОР УСЛОВИЙ АНАЛИЗА

ПГМ классифицируют на группы в зависимости от их агрегатного состояния (жидкие или твердые) и химического состава. Как правило, ПГМ представляют собой минеральные одно- или многокомпонентные составы, действие которых основано на образовании с водой низкотемпературных растворов. Помимо металлов, традиционно входящих в состав солей основных компонентов ПГМ (натрий, кальций, калий, магний), в них могут присутствовать тяжелые металлы, такие, как цинк, никель, медь, ртуть, молибден, кобальт, кадмий, хром, а также другие элементы (мышьяк, фтор, селен и др.). Уровень концентраций тяжелых металлов в ПГМ во многом зависит от природы исходного сырья. Их присутствие в составе ПГМ может быть следствием того, что реагент произведен из отходов производства. В соответствии с Технологией зимнего содержания дорог [2], действующей на территории г. Москвы, определены допустимые уровни (валовые формы) тяжелых металлов в составе ПГМ. Их величины варьируют от 2 до 198 мг/кг в составе твердых реагентов и от 0,66 до 66 мг/л в составе жидких реагентов. Также в состав могут входить другие макро- и микроэлементы, определяемые производителями ПГМ, как биофильные добавки, что делает тем самым продукт более экологичным.

В России применяются различные группы ПГМ, такие, как минеральный концентрат – галит; пескосоляная смесь (ПСС), состоящая из песка, отсева и

технической соли; мраморная крошка (кальцит) с добавлением хлорида натрия и антикоррозийного ингибитора; гранитный щебень, ПГМ на основе композиции хлористого кальция и натрия и другие [1].

В соответствии с указанной выше технологией, в зимний период (с 1 ноября по 15 апреля) в г. Москве устанавливаются определенные требования к проведению работ по комплексному содержанию улично-дорожной сети и дворовых территорий с применением противогололедных материалов. Согласно требованиям вышеназванного документа, в целях предупреждения и нейтрализации снеговых образований необходимо использовать определенную номенклатуру твердых, жидких химических и фрикционных ПГМ. Химический состав каждого вида ПГМ имеет ограничения по массовой доле (%) для каждого вещества, входящего в состав многокомпонентной смеси. Химический состав ПГМ, применяемых в соответствии с методикой [2], представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав многокомпонентных противогололедных материалов, допущенных к применению в зимний период в г. Москве согласно установленной технологии [2]

Наименование	Вид реагента	Массовая доля компонентов, %		Массовая доля в пересчете на элемент/ион, %	
«МРК тв.»	Твердый – химический	NaCl	55	Na ⁺	24
		KCl	20	K ⁺	10
		CaCl ₂	20	Ca ²⁺	7
		HCOONa	5	Cl ⁻	56
		Всего хлоридов	95		
		формнат	5	-	-
«ХКН тв.»	Твердый – химический	NaCl	80	Na ⁺	31
		CaCl ₂	20	Ca ²⁺	7
		хлориды	100	Cl ⁻	62
«МР тв.»	Твердый – химический	NaCl	70	Na ⁺	29
		KCl	10	K ⁺	5
		CaCl ₂	15	Ca ²⁺	5
		HCOONa	5	Cl ⁻	57
		Всего хлоридов	95	HCOO ⁻	3
		формнат	5	-	-
«ХКН ж.»	Жидкий – химический	NaCl	5,5	Na ⁺	2
		CaCl ₂	22,5	Ca ²⁺	8
		Всего хлоридов	30,5	Cl ⁻	18
«КР2 тв.»	Твердый – комбинированный	NaCl	45	Na ⁺	24
		CaCO ₃	35	Cl ⁻	28
		HCOONa	20	HCOO ⁻	13
		Всего хлоридов	45	-	-
		формнат	20	-	-

Анализ данных, представленных в таблице 1, позволяет выделить ряд особенностей многокомпонентных ПГМ. Во-первых, в составе противогололедных материалов преобладают неорганические соли, а именно: хлориды щелочных (NaCl , KCl) и щелочноземельных металлов (CaCl_2), на долю которых в твердых реагентах может приходиться от 95 до 100%, в жидких – до 30%, в комбинированных – до 45% массы ПГМ. Основным (преобладающим) компонентом ПГМ является хлорид натрия (NaCl). Во-вторых, другим часто встречающимся компонентом ПГМ является органическая соль – формиат натрия (HCOONa), на долю которой может приходиться от 5 до 20%. Комбинированные образцы ПГМ (на примере «КР2 тв.»), предусмотренные в целях обработки тротуаров, а также твердые ПГМ содержат в своем составе в качестве основного компонента NaCl .

Таким образом, приоритетными (индикаторными) ионами для анализа следует считать катионы натрия (Na^+), кальция (Ca^{2+}), а также хлорид-ионы (Cl^-).

Перед внедрением ПГМ в практику, их разработчики должны получить разрешительную документацию на вещества, подтверждающую экологическую и санитарно-эпидемиологическую безопасность препаратов [3]. На сегодняшний день достаточно широко изучены вопросы влияния ПГМ на почвенный покров, высшие растения, домашних животных, обувь, дорожное покрытие и прочее [4–8]. Однако работ, посвященных влиянию ПГМ на здоровье человека, крайне мало. Тем не менее, по данным государственных докладов Роспотребнадзора и Минздрава России, в зимний период увеличивается количество обращений от населения с жалобами на заболеваемость органов дыхательной системы невыясненной этиологии. Отмечено, что численность таких жалоб в весенне-летний период уменьшается. Для уточнения причинно-следственных связей необходимо комплексное изучение механизмов воздействия ПГМ (в том числе в виде аэрозолей) на здоровье населения.

Поступление в атмосферу хлористых солей и солей уксусной кислоты (ацетатов) натрия, калия, кальция, магния, а также компонентов их возможной трансформации в виде аэрозолей и мелкодисперсной пыли наблюдается в случае активного ведения хозяйственной деятельности, например, при производстве и использовании агрохимических средств и удобрений.

Специфика движения воздушных масс над дорожными объектами с интенсивными транспортными потоками в сочетании с пониженными температурами воздуха в зимний период года может вызвать вероятное атмосферное загрязнение и перенос солей на придорожные территории, вследствие чего оказать неблагоприятное воздействие на здоровье населения.

В работе по идентификации влияния хлоридных противогололедных реагентов на контактную сеть воздушных линий электрификации наземного транспорта [9] экспериментально доказано, что хлориды поступают в атмосферу в результате массопереноса, происходящего за счет движения воздушных масс. Однако для детализации данного процесса необходимо проведение уточняющих экспериментов.

Таким образом, целью данного исследования являлась оценка возможности применения различных методов химического анализа атмосферного воздуха в зимний период для обнаружения компонентов противогололедных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку в атмосферном воздухе содержится большое количество соединений разных классов, находящихся в различных агрегатных состояниях, то универсального способа пробоотбора не существует. Один из наиболее часто используемых способов отбора проб воздуха – аспирационное поглощение загрязняющих веществ за счет абсорбции примесей растворами (барботирование воздуха через жидкий поглотитель) или на аэрозольные фильтры. Этот способ пробоотбора позволяет получать пробы с достаточно высокой скоростью (до 2–20 л/мин). Способ относительно прост и экономичен [10].

В нашем исследовании в качестве модельной территории для изучения методов оценки проб воздуха была выбрана улица в центральном районе г. Москвы. Точка отбора была расположена на тротуаре, на расстоянии 2 м от двухполосной автомобильной дороги, обрабатываемой ПГМ.

Отбор проб атмосферного воздуха проводили в зимний период 2018–2019 гг. с помощью аспиратора ПУ-4Э путем поглощения атмосферного воздуха через аэрозольные фильтры [11] и в поглотительные приборы барботажного типа (барботеры), через жидкий поглотитель – деионизированную воду, $V = 10$ мл, на высоте 1,0 м, со скоростью поглощения 20 л/мин и 2 л/мин в течение 30 мин. Такой промежуток времени обусловлен средней продолжительностью контакта человека с территориями, обработанными ПГМ (автобусные остановки, тротуары). Сведения были получены путем анкетирования, проводимого в рамках выполнения государственного задания на 2018 г. Условия отбора проб были следующими: температура воздуха в момент отбора находилась на уровне 8 градусов ниже нуля, без осадков, при влажности воздуха приблизительно 85%.

Следует отметить, что основным недостатком проведения отбора проб с помощью аспиратора могут являться низкие температуры окружающего воздуха, что обусловлено техническими требованиями работы аспираторов – для их работы температура окружающей среды должна находиться в температурном диапазоне от -10 до $+30^{\circ}\text{C}$. Учитывая, что ПГМ применяются в температурном диапазоне от 0 до -30°C , отбор проб воздуха с помощью аспиратора такого типа затрудняет этот процесс.

Анализ проб проводили методами ионной хроматографии по катионно-анионному составу [12, 13], близкому к составу ПГМ, и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) по элементному составу [14]. Процедура градуировки метода ионной хроматографии выполнялась в соответствии с методиками ФР.1.31.2008.01738 [12], ФР.1.31.2008.01724 [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ионной хроматографии по катионно-анионному составу элементов-индикаторов были проанализированы пробы, отобранные на аэрозольный фильтр (АФА-ВП), холостой фильтр, а также бидистиллированная вода после барботирования атмосферного воздуха. Результаты исследований представлены в таблице 2. В соответствии с ГОСТ 31867-2012, для разных групп катионов и анионов относительная погрешность составляла от 10 до 25%.

Таблица 2. Катионно-анионный состав пробы атмосферного воздуха, отобранной в г. Москве в зимний период (метод ионной хроматографии)

Пробо- отборник \ Катион/анион	Концентрация в атмосферном воздухе, мг/м³		
	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
Холостой фильтр	0,01	0,007	0,009
Отработанный фильтр	0,008	0,005	0,007
Барботер	0,02	0,007	0,01

Полученные данные позволили установить, что содержание химических соединений в воде после барботирования в 1,5–2,5 раза превышает содержание тех же соединений в водных смывах с аэрозольных фильтров. Также отмечено, что на поверхности холостого фильтра концентрация катионов и анионов выше, чем в пробах с поверхности отработанных фильтров. Это может свидетельствовать о предварительной контаминации аэрозольных фильтров и о погрешности используемого метода, что требует проведения дополнительных исследований.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) были проанализированы пробы, отобранные на барботер, и водный раствор с неотработанного барботера (фон). Для построения градуировки измеряли три уровня концентрации исследуемых элементов. Далее градуировка прибора выполнялась автоматически программным обеспечением масс-спектрометра. Погрешность данного метода составляла от 10 до 25% в зависимости от элемента и уровня концентрации.

Помимо элементов-индикаторов данный метод позволяет определить содержание тяжелых металлов. В таблице 3 приведены данные химического анализа проб по основным 13-ти элементам, которые могут свидетельствовать о наличии в атмосферном воздухе компонентов ПГМ (в виде аэрозоля), а также тяжелых металлов, содержание которых в составе ПГМ определено в соответствии с Технологией зимнего содержания дорог [2].

Из полученных данных видно, что концентрации исследуемых веществ, выявленных методом ИСП-МС, незначительно выше концентраций, установленных методом ионной хроматографии.

Кроме того, данные по содержанию компонентов ПГМ, в том числе тяжелых металлов, в воздухе сравнивали с гигиеническими нормативами [15–17]. В таблице 4 представлены данные о допустимом содержании вредных

веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Таким образом, установлено, что концентрация хлора превышает ПДК в 2,7 раза (по максимальной разовой дозе), а Se превышает ПДК (среднесуточная доза) и ОБУВ в 1,6 раза.

Таблица 3. Элементный состав атмосферного воздуха, отобранного на барботеры в г. Москве в зимний период (метод ИСП-МС)

	Элемент	Предел обнаружения	Концентрация в атмосферном воздухе	
			Проба воздуха	Фон
Элементы ПГМ, мг/м ³	Na [натрий]	0,003	0,06	< 0,003
	Ca [кальций]	0,0008	0,043	< 0,0008
	Cl [хлор]	0,0013	0,27	< 0,0013
Тяжелые металлы, As, мкг/м ³	Cr [хром]	0,0033	0,03	< 0,0033
	Co [кобальт]	0,0008	0,0024	< 0,0008
	Ni [никель]	0,0042	0,35	< 0,0042
	Cu [медь]	0,042	0,24	< 0,042
	Zn [цинк]	0,042	0,7	< 0,042
	As [мышьяк]	0,0008	0,002	< 0,0008
	Se [селен]	0,033	0,08	< 0,033
	Mo [молибден]	0,0083	< 0,0083	< 0,0083
	Cd [кадмий]	0,0004	0,0007	< 0,0004
	Pb [свинец]	0,0042	< 0,0042	< 0,0042

Таблица 4. Обобщающие данные о допустимом содержании вредных веществ в атмосферном воздухе

	Величина ПДК, мг/м ³		ОБУВ, мг/м ³	Ссылка на документ
	Максимальная разовая	Среднесуточная		
Натрий хлорид	0,5	0,15	0,15	[15], [16]
Кальций дихлорид (по кальцию)	0,03	0,01	-	[15]
Хлор	0,1	0,03	-	[15]
Кобальт	-	0,0004	-	[15]
Никель	-	0,001	-	[15], [17]
Медь	-	0,002	0,003	[16], [17]
Цинк	-	0,05	-	[17]
Мышьяк	-	0,0003	-	[15]
Селен диоксид/в пересчете на селен	0,1 мкг/м ³	0,05 мкг/м ³	0,05 мкг/м ³	[15], [16]

Молибден	-	0,02	-	[15]
Кадмий	-	0,0003	-	[15], [17]
Свинец	0,001	0,0003	-	[15], [17]

В литературных данных 1973 г. показано, что в атмосферном воздухе, содержатся различные химические вещества, в том числе соли NaCl, на уровне фоновых концентраций, как в прибрежных зонах морей, так и во внутриматериковых зонах [20]. Их значения во внутриматериковых зонах соответствуют 0,0039 мг/м³ по Na⁺, 0,006 мг/м³ по Cl.

Результаты собственных исследований, приведенных в этой работе, сравнили также с результатами работ А.А. Виноградовой, которые были посвящены изучению элементного состава атмосферного аэрозоля над морями Северного Ледовитого океана в атмосфере Арктики [21]. Концентрации ионов Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻ были установлены на уровне 0,0006, 0,00042, 0,00041 мг/м³, соответственно, что является природным аэрозолем морской воды. В то же время содержание вышеуказанных элементов в атмосферном воздухе г. Москвы в 2018 году, как видно из табл. 3, значительно превышает показатели 1973 года и их содержание в атмосфере над морями Северного Ледовитого океана.

Стоит обратить внимание на аналитические методы, применяемые для химического анализа атмосферного воздуха. Отсутствие каких-либо данных по техническому оснащению и методическому подходу, использованным при установлении природных фоновых концентраций в 1973 г., может говорить о необходимости пересмотра приведенных значений с помощью современных методов анализа. В работе А.А. Виноградовой отбор проб воздуха был проведен по аналогии с одним из способов отбора проб нашего исследования. Отличие состоит в разных типах аэрозольных фильтров (АФА-ВП и АФА-ХА-20/ АФА-ХП-20) и в прокачивающем устройстве, разработанном авторами и способном работать при низких температурах окружающего воздуха. Также элементный состав аэрозольных проб определяли методами инструментального нейтронно-активационного и количественного спектрального анализов. Отмечено, что данные методы позволяют уловить концентрации химических веществ в очень низких значениях, которые находятся даже ниже предела обнаружения метода ИСП-МС, примененного в нашем исследовании.

Тем не менее, из двух методов, примененных нами, метод ИСП-МС оказался существенно более информативным, поскольку он позволяет оценивать наличие в пробах воздуха примесей – тяжелых металлов и других элементов, наличие которых может иметь существенное значение при обеспечении комплексного подхода к оценке негативного влияния ПГМ на здоровье человека в результате их применения на улицах городов.

Важными условиями при выборе метода анализа являются сокращение продолжительности аналитического процесса и повышение чувствительности метода анализа. Так, например, из анализа литературных данных выявлено, что одним из перспективных, наиболее чувствительных и, что немаловажно, дистанционных методов элементного анализа вещества является метод лазерно-

искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Метод заключается в испарении малого количества вещества образца под воздействием мощного лазерного импульса до состояния плазмы (лазерная абляция) и последующей регистрации ее атомного спектра. Установки на основе данного метода позволяют анализировать вещества в полевых условиях, в виде твердых образцов, порошков, как во взвешенном состоянии (аэрозолей в воздухе), так и на подложке [22, 23].

Реальный вклад противогололедных материалов в загрязнение атмосферного воздуха мало изучен, так же, как и их вклад в различные заболевания населения, имеющие тенденцию к обострению в зимние и весенние месяцы до активного вегетационного периода растений. В связи с тем, что составляющим веществом многих ПГМ является натрий хлорид технический, который по степени воздействия на организм человека характеризуется как умеренно опасное вещество и относится к 3-му классу опасности, необходимо предусматривать соблюдение соответствующих мер безопасности и условия применения реагентов. Постоянное воздействие загрязненного воздуха на здоровье населения, в конечном итоге, проявляется в росте показателей заболеваемости и смертности, в первую очередь, в увеличении хронических заболеваний органов дыхания.

Анализ информационных источников об опыте и видах использования противогололедных материалов в городах России и за рубежом позволил доказать, что применение ПГМ затрагивает различные аспекты функционирования городской инфраструктуры. Так, например, для Швейцарии исследования, направленные на изучение противогололедных материалов, актуальны и в связи с сохранением архитектурного наследия [18]. Это связано с тем, что применяемые противогололедные реагенты рассеиваются в процессе обработки проезжей части, рекристаллизуются и накапливаются у основания зданий, что ведет к повреждению фасадов зданий. Повреждения от аэрозольного действия ПГМ доходят до уровня второго этажа.

Изучение качества атмосферного воздуха в зимний период осложнено различными факторами. Одним из косвенных методов исследования уровня загрязнения атмосферного воздуха является определение содержания вредных веществ в снеге [19]. Однако, учитывая специфику нанесения противогололедных материалов, мониторинг снеговых проб по солесодержанию, в большей степени, позволяет оценить суммарную нагрузку на почвенный покров, грунтовые воды, городскую растительность и другие объекты, подвергающиеся прямому воздействию ПГМ.

Полученные в этом исследовании данные полезны с практической точки зрения для учета влияния ПГМ на состояние здоровья населения г. Москвы и разработки мер по минимизации их вредного влияния с целью уменьшения заболеваний жителей города.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, подбор оптимального, чувствительного аналитического метода для качественного и количественного анализа элементов в атмосферном

воздухе является необходимым для обеспечения контроля за содержанием остаточных количеств ПГР в атмосферном воздухе и его загрязнением солями различных металлов. Вместе с тем, продолжение мониторинговых исследований по оценке качества воздуха по показателям-индикаторам в течение всего года позволит оценить фактический вклад ПГМ, а также отработать методику химического анализа проб воздуха в зимний период. Проведенные и запланированные исследования направлены на сокращение обострений заболеваемости органов дыхания среди населения в зимний сезон.

Исследования проводились в рамках государственного задания на 2018–2019 гг. по теме: «Оценка риска воздействия противогололедных материалов на здоровье человека и объекты окружающей среды при их применении на урбанизированных территориях» в ФГБУ «ЦСП» Минздрава России.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out as a part of the Government Task for 2018–2019 “Risk assessment of the impact of deicing materials on human health and environmental objects when using in urbanized territories” in Federal State Budgetary Institution “Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks” of Ministry of Health of the Russian Federation.

Список литературы:

1. Водянова М.А., Ушакова О.В., Донерьян Л.Г., Евсеева И.С. // Современные проблемы науки и образования. 2018. № 5. С. 53. DOI: 10.17513/spno.28059.
2. Распоряжение ДЖКХиБ города Москвы 05-14-650/1 «Об утверждении технологии зимней уборки проезжей части магистралей, улиц, проездов и площадей (объектов дорожного хозяйства г. Москвы) с применением противогололедных реагентов и гранитного щебня фракции 2-5 мм (на зимние периоды с 2010-2011 годов и далее) (с изменениями на 7 сентября 2017 года)».
3. Приказ Роспотребнадзора от 19.07.2007 № 224 «О санитарно-эпидемиологических экспертизах, обследованиях, исследованиях, испытаниях и токсикологических, гигиенических и иных видах оценок» (ред. от 01.12.2017). Зарегистрировано в Минюсте России 20.07.2007 № 9866.
4. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Хайбрахманов Т.С. // Вестник Московского Университета. Сер. 5: География. 2016. № 3. С. 40.
5. Яковлев А.П., Судник А.В. // Сб. тезисов по материалам конференции «Состояние и перспективы развития зеленого строительства в Республике Беларусь». Минск: Национальная академия наук Беларуси, Центральный ботанический сад НАН Беларуси, 2018. С. 2013.
6. Королев В.А., Соколов В.Н., Самарин Е.Н. // Инженерная геология. 2009. № 1. С. 34.
7. Швагирева О.А. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Моск. гос. автомобильно-дорожный институт, 1999.
8. Сбитнев А.В., Водянова М.А., Журков В.С., Ахальцева Л.В., Сычева Л.П. // Сб. трудов по материалам конференции «Окружающая среда и здоровье. Гигиена и экология урбанизированных территорий». М.: ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 2016. С. 425.
9. Попов В.Г., Сухов Ф.И., Чурюкина С.В. и др. // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 07 (61) Часть 3. С. 65. DOI: 10.23670/IRJ.2017.61.046.

10. *Афанасьев Ю.А., Фомин С.А., Меньшиков В.В. и др.* Мониторинг и методы контроля окружающей среды. Учеб. пособие в двух частях. Часть 2. Специальная. М.: Изд. МНЭПУ, 2001. 337 с.
11. Руководящий документ 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы (Часть I, разделы 1-9). М., 1991.
12. ФР.1.31.2008.01738. Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция и стронция в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии.
13. ФР.1.31.2008.01724. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии.
14. ГОСТ Р 56219-2014 (ИСО 17294-2:2003). Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
15. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 22.12.2017 № 165 (ред. от 31.05.2018) «Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений» (вместе с ГН 2.1.6.3492-17.) (Зарегистрировано в Минюсте России 09.01.2018 № 49557).
16. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 19.12.2007 № 92 (ред. от 21.10.2016) «Об утверждении ГН 2.1.6.2309-07» (вместе с ГН 2.1.6.2309-07. 2.1.6. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы) (Зарегистрировано в Минюсте России 21.01.2008 № 10966).
17. РД 52.44.593-2015. Руководящий документ. Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией (введен в действие Приказом Росгидромета от 29.01.2016 № 19).
18. *Charola A.E., Rousset B., Bläuer C.* // Proceedings of 4th International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures. 2017. P. 16.
<https://www.researchgate.net/publication/320395302> (дата обращения 20.04.19).
19. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. СПб.: Гидрометеиздат, 1991.
20. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.
21. *Виноградова А.А.* Дисс. ... докт. геогр. наук. М.: Институт физики атмосфер им. А.М. Обухова РАН, 2004.
22. *Диденко А.В., Кузовникова Л.В., Муравлев Е.В.* // Сб. трудов конференции «Измерения, автоматизация, и моделирование в промышленности и научных исследованиях (ИАМП-2018)». Барнаул: АГТУ им. Ползунова, 2018. С. 47.
23. *Попов А.М., Лабутин Т.А., Зоров Н.Б.* // Вестник московского университета. Сер. 2: Химия. 2009. № 6. С. 453.

References:

1. *Vodyanova M.A., Ushakova O.V., Doneryan L.G., Evseeva I.S.* // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya [Modern problems of science and education]. 2018. No. 5. P. 53 [in Russian]. DOI: 10.17513/spno.28059.
2. On approval of winter cleaning technology of the carriageway of highways, streets, driveways and squares (road facilities of the city of Moscow) with the use of deicing agents and granite rubble of the fraction of 2-5 mm (for winter periods starting from 2010–2011 and beyond). Government Directive of the Department of Housing and Public Utilities and Beautification of the City of Moscow No. 05-14-650/1 (updated on September 7, 2017) [in Russian].

3. On sanitary-epidemiological expertise, surveys, research, and testing along with toxicological, hygienic and other types of assessments. Order of Russian Agency for Health and Consumer Rights of July 19, 2007 No. 224 (updated on December 1, 2017) [in Russian].
4. *Nikiforova E.M., Kosheleva N.E., Khaibrakhmanov T.S.* // Vestnik moskovskogo universiteta [Bulletin of Moscow University]. Ser. 5: Geography. 2016. No. 3. P. 40 [in Russian].
5. *Yakovlev A.P., Sudnik A.V.* // Proceedings of Conference "Current Situation and Prospects for Development of Green Construction in the Republic of Belarus". Minsk: National Academy of Sciences of Belarus, Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus, 2018. P. 2013 [in Russian].
6. *Korolev V.A., Sokolov V.N., Samarina E.N.* // Inzhenernaya geologiya [Engineering geology]. 2009. No. 1. P. 34 [in Russian].
7. *Shvagireva O.A.* Ph. D. Thesis (Engineering). Moscow: 1999 [in Russian].
8. *Sbitnev A.V., Vodyanova M.A., Zhurkov V.S., Akhaltseva L.V., Sycheva L.P.* // Proceedings of Conference "Environment and Health. Hygiene and ecology of urbanized territories". Moscow: FSO CSP of the Ministry of Health of Russia, 2016. P. 425 [in Russian].
9. *Popov V.G., Sukhov I.I., Churyukina S.V. et al.* // Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal [International Scientific Research Journal]. 2017. No. 07 (61). Part 3. P. 65 [in Russian]. DOI: 10.23670/IRJ.2017.61.046.
10. *Afanasyev Y.A., Fomin S.A., Menshikov V.V. et al.* Monitoring and methods of environmental control. Manual. Part 2. M.: Izd. MNEPU, 2001. 337 p. [in Russian].
11. Guidelines for Control of Atmospheric Pollution (Part I, Sections 1-9). Guiding document No. 52.04.186-89. Moscow, 1991 [in Russian].
12. Federal Register 1.31.2008.01738. Methods for measuring mass concentration of ammonium, potassium, sodium, magnesium, calcium, and strontium cations in drinking, mineral, table, medical-table, natural and waste water samples by ion chromatography [in Russian].
13. Federal Register 1.31.2008.01724. Methods for measuring mass concentration of fluoride, chloride, nitrate, phosphate and sulfate ions in drinking, mineral, table, medical table, natural and waste water samples by ion chromatography [in Russian].
14. GOST [State Standard] P 56219-2014 (ISO 17294-2: 2003). Water. Determination of content of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry [in Russian].
15. On approval of Hygienic Standards 2.1.6.3492-17 "Maximum permissible of pollutants in atmospheric air of urban and rural settlements (together with Hygienic Standards 2.1.6.3492-17). Resolution of Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of December 22, 2017 No. 165 (updated on May 31, 2018) [in Russian].
16. On approval of Hygienic Standards 2.1.6.2309-07 (together with Hygienic Standards 2.1.6.2309-07.2.1.6). Resolution of Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of December 19, 2007 No. 92 (updated on October 21, 2016) [in Russian].
17. Mass concentration of heavy metals in atmospheric air. Measurement technique by atomic absorption spectrometry with flameless atomization. Guidance document No. 52.44.593-2015 [in Russian].
18. *Charola A.E., Rousset B., Bläuer C.* // Proceedings of 4th International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures. 2017. P. 16.
<https://www.researchgate.net/publication/320395302> (assessed 20.04.19).
19. Guidelines for control of atmospheric pollution. Guidance document No. 52.04.186-89 [in Russian].
20. *Nekrasov B.V.* Fundamentals of general chemistry. V. 2. M.: Khimiya, 1973. 688 p. [in Russian].
21. *Vinogradova A.A.* Dr. habil. Thesis (Geography). M., 2004 [in Russian].
22. *Didenko A.V., Kuzovnikova L.V., Muravlev E.V.* // Proceedings of Conference "Measurement, automation, and modeling in industry and research". Barnaul: Polzunov ASTU, 2018. P. 47 [in Russian].

23. *Popov A.M., Labutin T.A., Zorov N.B.* // Vestnik moskovskogo universiteta [Bulletin of Moscow University]. Ser. 2: Chemistry]. 2009. No. 6. P. 453 [in Russian].

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЧАСТИЦ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Т. В. Давыдкова, В. А. Колесников, А. Д. Милютина, А. В. Колесников*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
*e-mail: tdavydkova@muctr.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований извлечения методом электрофлотации частиц активированного угля марки ОУ-Б из водных растворов в присутствии различных веществ – поверхностно-активных веществ различной природы (катионного, анионного и неионогенного типов), коагулянтов – ионов трехвалентных (Al^{3+} , Fe^{3+}) и двухвалентных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), а также фонового электролита (Na_2SO_4). Проведен сравнительный анализ влияния этих добавок на эффективность электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б, максимальная степень извлечения, полученная в данном исследовании, достигала 99%. Полученные данные могут внести вклад в разработку процессов очистки отходов и сточных вод гальванических производств методом электрофлотации.

Ключевые слова: активированные угли, электрофлотация, водоочистка, степень извлечения, сточные воды, поверхностно-активные вещества, коагулянты.

COMPARATIVE ANALYSIS OF INFLUENCE OF DIFFERENT ADDITIVES ON ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF ACTIVATED COAL PARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

T. V. Davydkova, V. A. Kolesnikov, A. D. Milutina, and A. V. Kolesnikov*

Dmitry Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
*e-mail: tdavydkova@muctr.ru

Received April 11, 2019

Abstract – The results are presented on studying electroflotation extraction of activated carbon (OU-B trademark) particles from aqueous solutions in the presence of various substances, i.e. surfactants of various nature (cationic, anionic and nonionic types), coagulants – trivalent metal ions (Al^{3+} , Fe^{3+}) and divalent metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), and background electrolyte (Na_2SO_4). A comparative analysis has been carried out focusing on effect of these additives on efficiency of electroflotation extraction of OU-B particles, wherein the maximum degree of extraction reached 99%. The obtained data can contribute to the development of the process of purifying waste and wastewater of electroplating plants using electroflotation method.

Keywords: activated carbons, electroflotation, water treatment, recovery degree, wastewater, surfactants, coagulants.

ВВЕДЕНИЕ***Проблемы очистки сточных вод гальванических производств***

Промышленные предприятия в процессе эксплуатации создают отходы, находящиеся в жидком, твердом, пастообразном или газообразном состоянии и представляющие различную степень опасности и токсичности для окружающей природной среды и человека. Известно, что в 85–90% жидких отходов содержится 95% опасных компонентов [1].

Разнообразный ассортимент применяемых в промышленности гальванических покрытий промышленных предприятий предполагает использование большого количества технологических растворов. Образующиеся в производстве покрытий сточные воды содержат широкий перечень примесей, что не позволяет их четко систематизировать, исходя из источников образования и последующего использования очищенных сточных вод и осадков [2, 3]. От загрязнения компонентами технологических растворов страдают поверхностные водоемы. В них попадают сточные воды, образующиеся при промывке деталей, а также концентрированные жидкие отходы.

В технологических процессах гальванического производства вода загрязняется веществами различной природы – органическими (растворители, красители, поверхностно-активные вещества (ПАВ), масла, компоненты смазок и моющих составов); минеральными (кислоты, щелочи, соли (сульфаты, хлориды, нитриты, фосфаты, карбонаты и т.д.) тяжелых и цветных металлов (Cu, Sn, Pb, Bi, Cr, Ni, Cd и др.); комплексообразователями (на основе аммиака, винной, уксусной и других органических кислот), а также другими комплексными соединениями.

Все указанные выше загрязнители при превышении допустимых норм их содержания представляют опасность, как для окружающей среды, так и для здоровья человека, многие из них являются токсичными и ядовитыми [4–6].

Выбор оптимальных технологических схем очистки воды – достаточно сложная задача, что обусловлено огромным многообразием находящихся в воде примесей и высокими требованиями, предъявляемыми к качеству воды. Так, сточные воды, образующиеся в промывочных операциях, в основном содержат компоненты технологических растворов и электролитов, используемых для обработки металлов и сплавов. Однако при смешивании сточных вод в результате сильного разбавления растворов и изменения величины pH еще до осуществления процесса очистки могут происходить различные химические реакции между содержащимися в них растворенными веществами (образование труднорастворимых соединений и солей тяжелых металлов, разложение некоторых комплексных соединений и т.д.) [7].

Из литературы [1, 4, 8] известен ряд методов очистки разбавленных сточных вод от соединений тяжелых металлов, среди них наиболее часто используют осаждение труднорастворимых соединений. Для облегчения процесса осаждения применяется ряд приемов, позволяющих снизить остаточную концентрацию металлов в загрязненной воде.

Электрохимические методы очистки имеют ряд преимуществ перед химическими: простота технологической схемы и эксплуатации производственных установок; легкость автоматизации их работы; уменьшение производственных площадей, необходимых для размещения очистных сооружений; возможность обработки сточных вод без предварительного разбавления; отсутствие увеличения содержания стоков и уменьшение количества осадков при обработке [9].

В практике очистки сточных вод сложного состава для разделения взвешенных веществ, эмульсий ПАВ применяют осаждение, фильтрацию, электрофлотацию.

Электрофлотация – перспективный способ очистки сточных вод

Анализ литературы за последние 20 лет показывает, что флотация, электрофлотация, электрофлотокоагуляция ионов цветных, тяжелых и редкоземельных металлов в виде неорганических труднорастворимых соединений находят широкое практическое применение в процессах извлечения из водных растворов органических загрязнений, в частности нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, красителей [10–12]. При этом у каждой технологии есть свои области применения в зависимости от природы объекта, размера частиц и использованных реагентов, флокулянтов и коагулянтов и ПАВ. Например, электрофлотация является наиболее эффективным методом извлечения тонкодисперсных коллоидных систем гидроксидов металлов [13].

Электрофлотация представляет собой физико-химический метод разделения твердой и жидкой фаз, в ходе которого при пропускании через раствор электрического тока образуются газовые пузырьки. Всплывая в объеме жидкости, пузырьки газа взаимодействуют с частицами загрязнений, в результате чего происходит их взаимное слипание, обусловленное уменьшением поверхностной энергии флотируемой частицы и пузырька газа на границе раздела фаз «жидкость – газ». Метод перспективен для:

- очистки от ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов, мелкодисперсных и взвешенных примесей;
 - осветления стоков;
 - очистки сточных вод от нефти, нефтепродуктов и ПАВ
- путем перевода перечисленных компонентов в пенные продукты.

Он может быть также использован для электрофлотации минералов [13].

Электрофлотация эффективно работает с частицами размером 1–100 мкм, имеющими высокие заряды поверхности (ζ -потенциал ± 30 мВ). Классическая флотация применяется для частиц, размер которых значительно больше и, как правило, гидрофобных [11].

Изучалась возможность использования метода электрофлотации для снижения концентрации меди и никеля в сточных водах гальванического производства. Было проведено изучение влияния на эффективность метода таких параметров, как плотность тока, pH, концентрация тяжелых металлов, природа электродов. Оптимизация метода позволила снизить конечную

концентрацию меди и никеля до 1 мг/л, что соответствует стандартам Всемирной Организации Здравоохранения [14].

Было показано [15] влияние параметров электрофлотационного процесса на извлечение ПАВ (Tween 20), степень извлечения достигала 75% в присутствии ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} . Концентрация ПАВ превышала критическую концентрацию мицеллообразования в 10 раз, что затрудняло осуществление электрофлотационного процесса за счет увеличения гидрофильности осадка.

Следует отметить большой вклад, внесенный в исследования электрофлотационной очистки нефтесодержащих промышленных сточных вод В.Д. Назаровым [16]. Получены высокие значения степени извлечения 90–95%. Предложены интересные конструкции электрофлотационных установок и способы интенсификации процессов электрофлотации [17, 18].

В последнее время для очистки сточных вод, которые присутствуют в водной среде в виде эмульсии, дисперсной фазы или в растворимой форме, используется электрофлотация с добавлением коагулянтов различной природы – гидроксидов алюминия, кремния, железа, титана, кальция и их комбинаций, а также сорбентов на основе высокодисперсных углеродных материалов, например, на основе активированных углей [19].

Активными (активированными) углями (АУ) называются углеродные адсорбенты с развитой пористой структурой, применяемые для решения технологических и экологических задач, в частности, очистки воды для питьевых целей, различных производственных сточных вод и загрязненных подземных вод. Благодаря таким характеристикам, как сильно развитая общая пористость, широкий диапазон пор и значительная удельная поглощающая поверхность, АУ эффективно используются для очистки жидких сред от широкого спектра примесей (начиная от мелких, соизмеримых с молекулами йода, и кончая молекулами жиров, масел, нефтепродуктов, хлорорганических соединений). При этом гидрофобность АУ обуславливает преимущественное поглощение органических загрязнений. Осветляющие активные угли, применяемые для адсорбции из жидкой фазы, наряду с высокими адсорбционными свойствами должны отвечать рыночным требованиям низкого (6–10 мас. %) содержания зольных компонентов, особенно водорастворимых.

Активированный уголь широко используется для очистки сточных вод в целлюлозно-бумажной, текстильной и нефтехимической промышленности, для очистки стоков портов, бензозаправочных станций, автомоек и пр. Кроме того, активированный уголь применяется на металлургических и горно-обогатительных комбинатах для очистки оборотной и технологической воды.

Для очистки сточных вод применяются как порошкообразные, так и дробленые (гранулированные) угли. Порошкообразный активированный уголь, как правило, используется в случае изменчивых показателей загрязнения сточных вод, где он добавляется в смеситель таком количестве, чтобы в любом случае достичь требуемой степени очистки (разделение суспензии происходит в отстойнике, либо коагуляторе). При сравнительно равномерном загрязнении сточных вод (как по уровню концентрации, так и по видам веществ) применяется адсорбер, содержащий неподвижный слой гранулированного угля.

Активированный уголь поставляется в Россию более чем из 30 стран мира. В период 2004–2011 гг. крупнейшим поставщиком данной продукции выступал Китай, на долю которого в отдельные годы приходилось более трети всех поставок. К крупным азиатским поставщикам данной продукции относятся Индия, Шри-Ланка, Вьетнам, Малайзия. Также поставки активированного угля в Россию осуществляют Германия, Великобритания, Нидерланды, США [20].

Цены на активированные угли варьируют в широких пределах в зависимости от качественных характеристик угля. По данным за 2014 г. [20], стоимость активных углей марок БАУ, АГ-ОВ, Аквасорб-1 производства составляли 138, 155, 175 руб./кг, соответственно.

Использование порошкообразного активированного угля становится перспективным решением при выборе методов для удаления микрозагрязнителей из сточных вод очистных сооружений. Ключевым моментом в этой технологии является полное разделение загруженного порошкообразного активированного угля от сточных вод. Некоторые методы разделения, такие как седиментация, фильтрация, воздушная флотация, центрифугирование имеют низкую эффективность очистки или высокую стоимость. Известно, что эффективность извлечения зависит от загружаемой шихты, плотности тока и времени удерживания. При загрузке шихты 1 кг/м^3 , плотности тока 100 А/м^2 и времени удерживания 10 мин, дзета-потенциале, приблизительно равном 0, размер агрегата увеличивается до 100 мкм в диаметре [21, 22].

Перечисленные выше преимущества объясняют то внимание, которое уделяется разработке и совершенствованию электрофлотационного процесса с использованием активированных углей во многих странах мира, в том числе и в России.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса электрофлотационного извлечения частиц активированного угля марки «ОУ-Б» в присутствии поверхностно-активных веществ катионной, анионной и неионогенной природы, установление сорбционной емкости угля по отношению к ионам цветных металлов, а также повышение эффективности их совместного электрофлотационного извлечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран активированный уголь марки «ОУ-Б» (ОАО «Сорбент», г. Пермь) (далее – ОУ-Б).

Активированный уголь марки ОУ-Б представляет собой тонкодисперсный порошок черного цвета. Технические характеристики активированного угля марки ОУ-Б и его пористой структуры приведены в таблицах 1 и 2, они соответствовали требованиям ГОСТ 4453-74.

Для проведения экспериментов по электрофлотационному извлечению и определению коллоидно-химических и поверхностных характеристик образцов готовились коллоидно-дисперсные системы ОУ-Б с концентрацией 100 мг/л в водных растворах, в присутствии поверхностно-активных веществ различной

природы, солей металлов (ZnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) в качестве коагулянтов и фоновое электролита – сульфата натрия.

Таблица 1. Технические характеристики активированного угля марки ОУ-Б

Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г, не менее	Адсорбционная активность по мелассе, %, не менее	Массовая доля золы, %, не более	Массовая доля влаги, %, не более	Массовая доля водорастворимой золы, %, не более	рН водной вытяжки	Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe, %, не более
210	100	6	58	1	4–6	0,2

Таблица 2. Основные характеристики пористой структуры активированного угля ОУ-Б

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ме}}, \text{нм}$
ОУ-Б	825	0,654	0,293	0,408	4,0

В экспериментах использовали 3 типа ПАВ различной природы:

1. Анионный ПАВ – NaDDS (додецилсульфат натрия), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ – натриевая соль лаурилсерной кислоты, производитель «Panreac», Испания.
2. Катионный ПАВ – Катинол (алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид), водный раствор с массовой долей препарата 25–50% производства ООО НПО «НИИПАВ» г. Волгодонск, Российская Федерация.
3. Неионогенный ПАВ – «Triton[®] X-100» (TX-100, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9$) имеющий в составе молекулы гидрофобный (4-трет-октилфенол) и гидрофильный фрагмент из остатков оксида этилена, содержащий 9–10 звеньев формулы - $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ производства компании SIGMA-ALDRICH[®], США.

Лабораторные исследования сорбции ионов металлов проводили в динамическом режиме с помощью иономера И-160 МИ и магнитной мешалки с якорем. Методика сорбционных экспериментов состояла в контактировании навески активированного угля с водными растворами металлов ($\text{C}(\text{Me}^{n+}) = 10\text{--}100 \text{ мг/л}$) при pH 4,0 в течение 30 мин. После фильтрования угля определяли остаточную концентрацию металлов в растворе по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА.

Величину адсорбции Γ ионов металла на угле в расчете на мг/г определяли по формуле: $\Gamma = \frac{(\text{C}_{\text{исх}} - \text{C}_{\text{кон}}) \cdot V_{\text{эл}}}{m}$, где $\text{C}_{\text{исх}}$ и $\text{C}_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрация ионов металла, г/л; $V_{\text{эл}}$ – объем электролита, л; m – масса активированного угля, г.

Эксперименты по электрофлотационному извлечению проводили на непроточной лабораторной установке по методике, подробно описанной в

литературе [21, 22]. Корректировку pH осуществляли растворами NaOH и H₂SO₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На первом этапе исследований были проведены эксперименты по определению сорбционной емкости активированного угля марки ОУ-Б по отношению к ионам металлов (Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺) из водных растворов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

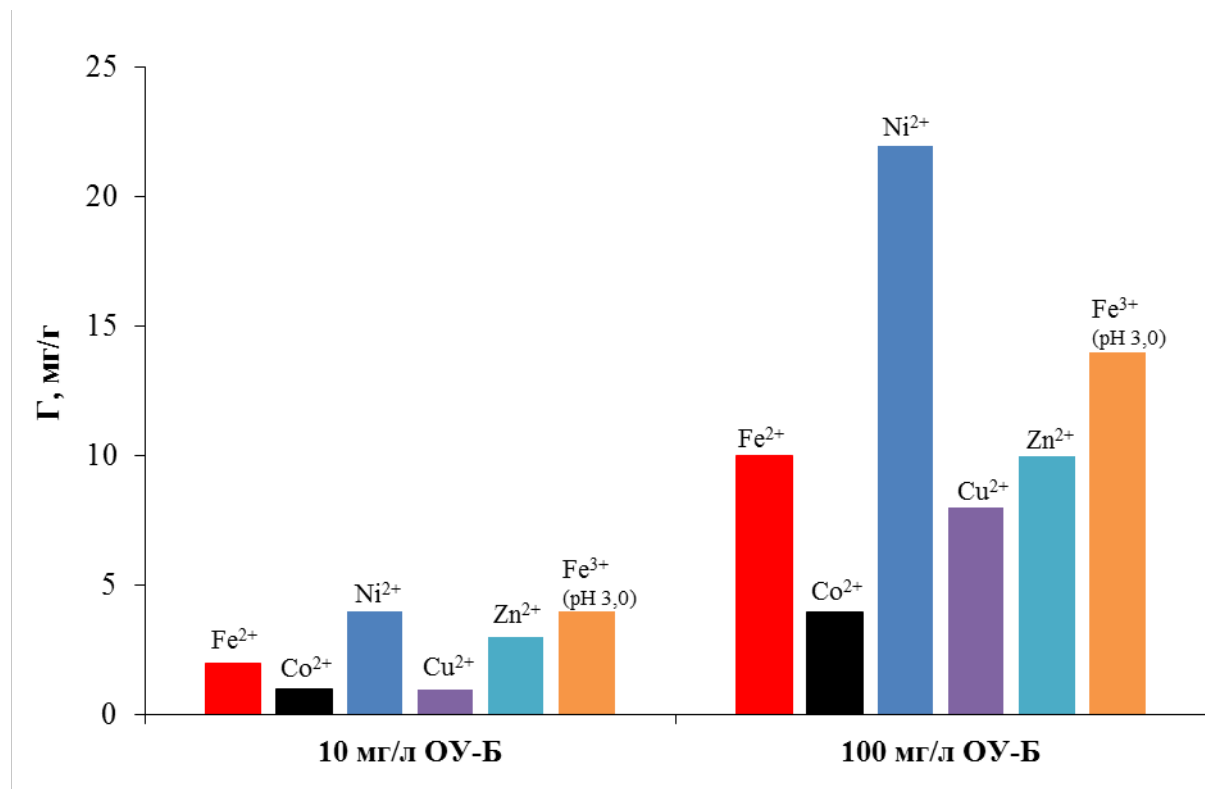


Рис. 1. Влияние начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на частицах угля марки ОУ-Б. Условия эксперимента: pH = 4,0; τ = 30 мин.

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что при низкой концентрации (10 мг/л) ионов цветных металлов процесс их сорбции на дисперсной фазе активированного угля марки ОУ-Б протекает недостаточно эффективно – величина сорбции не превышает 5 мг/г для всех исследуемых металлов, особенно эти значения низки для ионов Co²⁺ и Cu²⁺ – 2 мг/г. При увеличении концентрации угля в 10 раз (до 100 мг/л) эффективность сорбции заметно возрастает, и составляет для ионов Ni²⁺ (22 мг/г), Fe³⁺ (14 мг/г), Fe²⁺ (12 мг/г), Cu²⁺ (8 мг/г) Zn²⁺ (10 мг/г), Co²⁺ (4 мг/г).

На следующем этапе исследования было изучено влияние гидродинамического радиуса частиц сорбента (R, нм) и электрокинетического потенциала ζ, мВ на эффективность электрофлотационного извлечения частиц угля (табл. 3) в присутствии ПАВ различной природы и без ПАВ.

Таблица 3. Влияние природы ПАВ на степень извлечения, электрокинетический потенциал и средний гидродинамический радиус частиц ОУ-Б в водных растворах методом электрофлотации

Суспензии	аПАВ	кПАВ	нПАВ	Без ПАВ
α , %	2	52	4	2
ζ , мВ	-23	-6	-13	-18
R , мкм	7	37	5	2

Условия эксперимента: $C(\text{ОУ-Б}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5$ г/л; $\text{pH} = 7,0$; $\tau = 30$ мин., $J_v = 0,2$ А/л.

Установлено, что средний гидродинамический радиус частиц угля ОУ-Б варьируется в диапазоне 810–890 нм. При этом видна закономерность, что чем меньше размер частицы сорбента, тем больше отрицательное значение электрокинетического потенциала. Выявлено, что процесс электрофлотации протекает эффективнее при более положительном значении электрокинетического потенциала и большем размере частиц. Отмечено, что максимальная степень извлечения угля, равная 52%, достигается в водном растворе с катионным ПАВ марки Катинол.

В таблице 4 представлены экспериментальные результаты влияния концентрации фонового электролита на процесс электрофлотационного извлечения активного угля ОУ-Б в присутствии ПАВ различной природы. В качестве фонового электролита был выбран сульфат натрия, концентрацию которого варьировали в диапазоне 50–500 мг/л.

Таблица 4. Влияние концентрации фонового электролита Na_2SO_4 на степень извлечения частиц ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

τ, мин	Степень извлечения ОУ-Б α, %					
	NaDDS		Катинол		TX-100	
	Na ₂ SO ₄					
	50 мг/л	500 мг/л	50 мг/л	500 мг/л	50 мг/л	500 мг/л
5	1	2	2	25	3	2
10	2	2	2	50	3	2
20	2	2	3	50	4	2
30	3	2	3	52	4	3

Условия эксперимента: $C(\text{ОУ-Б}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $i_v = 0,2$ А/л; $\text{pH} 7,0$.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что вне зависимости от природы ПАВ частицы ОУ-Б не извлекаются при добавлении 50 мг/л Na_2SO_4 , по-видимому, из-за отсутствия необходимого газонасыщения в процессе электрофлотации. При добавлении 500 мг/л частицы ОУ-Б также не

извлекаются из растворов, содержащих NaDDS и Triton® X-100. Однако в присутствии катионного ПАВ степень извлечения частиц ОУ-Б достигла 52%. Необходимо также отметить, что пена, образующаяся в процессе электрофлотации с катионным ПАВ, неустойчива, что негативно сказывается на процессе очистки, из-за неустойчивости образующегося на поверхности флотокомплекса.

Далее было изучено влияние добавления коагулянтов – гидроксидов металлов на электрофлотационное извлечение частиц сорбента. Отметим, что ионы цветных металлов зачастую уже присутствуют в сточных водах промышленных предприятий, поэтому дополнительное их введение требуется не всегда. В табл. 5 показано влияние природы ионов трехвалентных металлов – железа(III) и алюминия(III) на процесс электрофлотационного извлечения ОУ-Б из водных растворов в присутствии различных типов ПАВ.

Таблица 5. Влияние природы ПАВ на кинетику электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б в присутствии ионов трехвалентных металлов

Me(OH) ₃ (Me – металл)	Время ЭФ, мин.	Степень извлечения ОУ-Б α , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
*Без Me(OH) ₃	5	1	9	2
	10	1	50	4
	20	2	52	4
	30	2	52	4
Al(III)	5	22	14	21
	10	25	43	27
	20	35	59	68
	30	36	81	86
Fe(III)	5	15	71	58
	10	18	98	77
	20	19	98	92
	30	20	98	97

Условия эксперимента: $C(\text{Me}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$; $C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ (* - 500 мг/л); $i_v = 0,2 \text{ А/л}$; $\text{pH} = 7,0$.

Результаты эксперимента показали, что извлечение частиц угля марки ОУ-Б в присутствии NaDDS без добавления коагулянтов недостаточно эффективно. Введение в качестве коагулянтов ионов трехвалентных металлов (Al^{3+} ; Fe^{3+}) в растворы катионного (Катинол) и неионогенного (ТХ-100) ПАВ улучшает эффективность процесса до 81–98%. Кроме того, присутствие ионов железа(III) интенсифицирует процесс – степень извлечения $\alpha = 98\%$ после 10 мин электрофлотации в присутствии Катинола.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

В табл. 6 показано влияние природы ионов двухвалентных металлов на процесс электрофлотационного извлечения ОУ-Б из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы, сорбционная емкость по отношению к которым была установлена на первом этапе исследования.

Таблица 6. Влияние природы ПАВ на кинетику электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б в присутствии ионов двухвалентных металлов

Me(OH) ₂	Время ЭФ, мин.	Степень извлечения ОУ-Б α, %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
*Без Me(OH) ₂	5	1	9	2
	10	1	50	4
	20	2	52	4
	30	2	52	4
Co(II)	5	10	1	56
	10	20	2	84
	20	25	2	95
	30	28	2	96
Ni(II)	5	2	6	8
	10	3	7	20
	20	3	13	34
	30	3	15	37
Cu(II)	5	6	58	46
	10	7	89	61
	20	8	99	85
	30	9	99	98
Zn(II)	5	29	72	58
	10	30	89	93
	20	30	97	99
	30	30	97	99

Условия эксперимента: C(Me²⁺) = 10 мг/л; C(ОУ-Б) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na₂SO₄) = 50 мг/л (* - 500 мг/л); i_v = 0,2 А/л; pH = 7,0.

Данные табл. 6 также показали неэффективное извлечение частиц ОУ-Б в присутствии ПАВ анионного типа – NaDDS. Кроме того, присутствие ионов кобальта(II) или никеля(II) тормозят процесс электрофлотации в водных растворах катионного ПАВ. Однако в присутствии неионогенного ПАВ ТХ-100 и ионов кобальта(II) степень извлечения частиц достигает 95–96% после 20 мин процесса электрофлотации. Такое же действие на эффективность и интенсивность процесса оказывают добавки ионов Cu²⁺; Zn²⁺ в водных

растворах Катинола и ТХ-100. Степень извлечения в их присутствии достигает величины 90–99% через 10 мин процесса электрофлотации.

На рисунке 2 представлена обобщенная диаграмма по влиянию природы гидроксидов металлов на эффективность электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б в присутствии ПАВ различной природы.

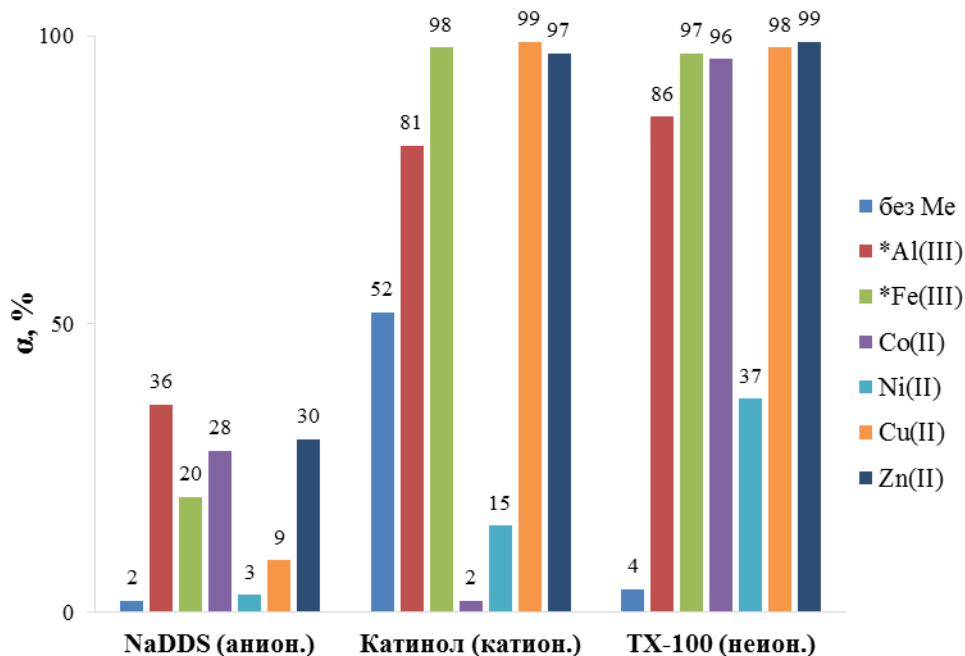


Рис. 2. Влияние природы гидроксидов металлов на степень извлечения частиц ОУ-Б электрофлотацией из водного раствора в присутствии различных типов ПАВ. Условия эксперимента: $C(\text{Me}^{n+}) = 10 \text{ мг/л}$; $C(\text{ОУ-Б}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$; $J_v = 0,2 \text{ А/л}$; $\text{pH} = 9,5$ (* $\text{pH} 7,0$); $\tau = 30 \text{ мин}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные показали, что процесс электрофлотации частиц активированного угля марки ОУ-Б из водных растворов протекает эффективнее при малом размере частиц, и высоком значении электрокинетического потенциала. При начальной концентрации 100 мг/л ионы металлов Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и Zn^{2+} эффективно извлекаются активированным углем. На эффективность электрофлотационного извлечения угля в присутствии ПАВ различной природы и без него оказывают влияние величины гидродинамического радиуса (R , нм) и электрокинетического потенциала ζ , мВ.

Из-за отсутствия необходимого газонасыщения в процессе электрофлотации частицы угля не извлекаются при добавлении фонового электролита Na_2SO_4 (50 мг/л) вне зависимости от природы ПАВ. Также частицы угля марки ОУ-Б не извлекаются из растворов, содержащих NaDDS и Triton[®] X-100 при добавлении 500 мг/л Na_2SO_4 .

В присутствии анионного ПАВ – NaDDS извлечение частиц ОУ-Б протекает недостаточно эффективно, в то время как в присутствии катионного ПАВ степень извлечения частиц ОУ-Б достигает 52%.

В присутствии неионогенного ПАВ частицы угля наиболее эффективно извлекаются из растворов, содержащих ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ($\alpha = 96\text{--}99\%$). Введение ионов Al^{3+} также повышают эффективность процесса электрофлотации, однако степень извлечения частиц ОУ-Б достигает значения 86% через 30 мин электрофлотации.

Максимальная степень извлечения частиц ОУ-Б достигается в присутствии таких ионов, как Al^{3+} и Zn^{2+} , при этом она равна $\alpha = 30\text{--}35\%$ после 30 мин процесса электрофлотации. Присутствие частиц кобальта(II) или никеля(II) тормозит процесс электрофлотации. Наличие коагулянтов в растворе (Al^{3+} ; Fe^{3+}) улучшает эффективность процесса до 81–98%. Кроме того, присутствие ионов железа(III) интенсифицирует процесс до достижения $\alpha = 98\%$ после 10 мин электрофлотации. Такое же действие на эффективность и интенсивность процесса оказывают добавки ионов Cu^{2+} ; Zn^{2+} . Степень извлечения частиц ОУ-Б в их присутствии достигает величины 90–99% через 10 мин процесса электрофлотации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сравнение результатов электрофлотационного извлечения частиц активированного угля марки ОУ-Б из водных растворов позволяет заключить, что наиболее эффективно частицы извлекаются из растворов ПАВ катионного и неионогенного типа. Ионы никеля(II) не сильно влияют на процесс вне зависимости от природы ПАВ. Наличие ионов кобальта(II) в растворе значительно улучшает процесс электрофлотации в присутствии неионогенного ПАВ марки Triton[®] X-100, тогда как в присутствии NaDDS и Катинола они практически не извлекаются. Наибольшая эффективность процесса извлечения частиц ОУ-Б достигается в присутствии ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ($\alpha = 82\text{--}99\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the Subsidy Grant Agreement No. 14.574.21.0169 of September 26, 2017, a unique identifier of project RFMEFI57417X0169.

Список литературы:

1. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
2. Гарбер М.И. Экономика и технология гальванического производства. М.: Химия, 1986. 170 с.

3. Ягодин Г.А., Третьякова Л.Г. Химическая технология и охрана окружающей среды. М.: Знание, 1984. 64 с.
4. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: ПИП «Глобус», 1998. 302 с.
5. Алферов Л.А., Нечаев А.П. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. М.: Стройиздат, 1984. 272 с.
6. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. М.: Стройиздат, 1981. 207 с.
7. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 5. С. 407.
8. Shishlannikov L.A., Alzhanov F.V. // Desalination, 1986. V. 58. No. 1. P. 77. DOI: 10.1016/0011-9164(86)85014-7.
9. Апелъцина Е.П. Электрохимические методы в технологии очистки природных и сточных вод. Обзор. М.: Изд. ЦИНИС Госстроя СССР, 1971. 49 с.
10. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 361. DOI: 10.7868/S0040357117040054.
11. Шухенина З.М., Багров В.В., Десятов А.В. и др. Вода техногенная: проблемы, технология, ресурсная ценность. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401 с.
12. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия, 2007. 304 с.
13. Колесников В.А., Колесников А.В., Ильин В.И. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 2. С. 205. DOI: 10.1134/S0040357119010093.
14. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. // Desalination. 2005. V. 181. No. 1-3. P. 27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.01.011>.
15. Овчаренко А.Г., Старыгин В.С. // Водоочистка. 2013. № 7. С. 14.
16. Назаров В.Д., Назаров М.В., Хабибуллина М.Р. // Приволж. науч. журнал. 2013. № 2. С. 108.
17. Райзер Ю.С., Назаров М.В. // Башк. хим. журнал. 2010. Т. 17. № 2. С. 142.
18. Назаров В.Д., Назаров М.В. // Защита окруж. среды в нефтегаз. комплексе. 2009. № 2. С. 49.
19. Колесников В.А., Капустин Ю.И., Матвеева Е.В. // Тез. докл. на 17 Менделеевском съезде по общей и прикл. химии. Казань, 2003. Т. 3. С. 204.
20. Обзор рынка активированного угля в СНГ. 7 издание. М.: Исследовательская группа ИНФОМАЙН, 2015. 177 с.
21. Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В. и др. // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 476. № 2. С. 166. DOI: 10.7868/S0869565217260103.
22. Колесников А.В., Милютин А.Д., Воробьева О.И., Колесников В.А. // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 5. С. 33.

References:

1. Lurier Yu.Yu., Rybnikova A.I. Chemical analysis of industrial wastewater. M.: Khimiya, 1974. 336 p. [in Russian].
2. Garber M.I. Economics and technology of galvanic production. M.: Khimiya, 1986. 170 p. [in Russian].
3. Yagodin G.A., Tretyakova L.G. Chemical Technology and environmental protection. M.: Znanie, 1984. 64 p. [in Russian].
4. Vinogradov S.S. Environmentally safe galvanic production. M.: PIP Globus, 1998. 302 p. [in Russian].
5. Alferov L.A., Nechaev A.P. Closed systems of water management of industrial enterprises, complexes and regions. M.: Stroiizdat, 1984. 272 p. [in Russian].

6. *Laskorin B.N., Gromov B.V., Tsygankov A.P., Senin V.N.* Problems of development of non-waste productions. M.: Stroizdat, 1981. 207 p. [in Russian].
7. *Grebenyuk V.D., Sobolevskaya T.T., Makhno A.D.* // *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and water technology]. 1989. V. 11. No. 5. P. 407 [in Russian].
8. *Shishlannikov L.A., Alzhanov F.V.* // *Desalination*. 1986. V. 58. No. 1. P. 77. DOI: 10.1016/0011-9164(86)85014-7.
9. *Apelt'syna E.P.* Electrochemical methods in the technology of purification of natural and sewage water. Review. M.: Izd. TsYNIS Gosstroy USSR, 1971. 49 p. [in Russian].
10. *Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V.* // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. No. 4. P. 369. DOI: 10.1134/S0040579517040200.
11. *Shukhenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V. et al.* Technogenic water: problems, technology, resource value. M.: MGTU im. Bauman, 2015. 401 p. [in Russian].
12. *Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I.* Electroflotation technology of sewage treatment in industrial enterprises. M.: *Khimiya*, 2007. 304 p. [in Russian].
13. *Kolesnikov V.A., Kolesnikov A.V., Il'in V.I.* // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical engineering]. 2019. V. 53. No. 2. P. 205 [in Russian]. DOI: 10.1134/S0040357119010093.
14. *Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W.* // *Desalination*. 2005. V. 181. No. 1-3. P. 27. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.01.011>.
15. *Ovcharenko A.G., Starygin V.S.* // *Vodoochistka* [Water purification]. 2013. No. 7. P. 14 [in Russian].
16. *Nazarov V.D., Nazarov M.V., Khabibullina M.R.* // *Privolzh. nauch. zhurnal* [Privolzhskii scientific journal]. 2013. No. 2. P. 108 [in Russian].
17. *Raizer Yu.S., Nazarov M.V.* // *Bashkirskii khim. zhurnal* [Bashkirskii chemical journal]. 2010. V. 17. No. 2. P. 142 [in Russian].
18. *Nazarov V.D., Nazarov M.V.* // *Zashchita okruzh. sredy v neftegaz. komplekse* [Protection of environment in oil and gas complex]. 2009. No. 2. P. 49 [in Russian].
19. *Kolesnikov V.A., Kapustin Yu. I., Matveeva E.V.* // *Proceedings of 17th Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Kazan, 2003. V. 3. P. 204 [in Russian].
20. Review of Activated carbon market in the CIS. 7th edition. M.: INFOMAIN, 2015. 177 p. [in Russian].
21. *Meshalkin V.P., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V. et al.* // *Doklady Chemistry*. 2017. V. 476. No. 1. P. 219. DOI: 10.1134/S001250081709004X.
22. *Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Vorobyova O.I., Kolesnikov V.A.* // *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today]. 2016. No. 5. P. 33 [in Russian].

УДК 551.521.3, 551.583

DOI: 10.25514/CHS.2019.1.15009

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАСТЕНИЕМ-ФИТОРЕМЕДИАНТОМ – ТОПИНАМБУРОМ (*HELIANTHUS TUBEROSUS* L.)

С. Ф. Абдуллаев¹, Н. М. Сафаралиев¹, К. Партоев^{2*}

¹Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан

²Центр инновационного развития науки и новых технологий Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан,

*e-mail: pkurbonali@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2018 г.

Аннотация – Одним из простых и эффективных решений проблемы реабилитации почвы, загрязненной тяжелыми металлами (ТМ), является фиторемедиация. В работе предложено применять для этой цели в условиях Таджикистана растение-фиторемедиант топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.). Рентгенофлуоресцентным методом проведен анализ содержания тяжелых металлов и мышьяка в фиторемедианте и в почве места его произрастания. Рассчитаны коэффициенты биологического поглощения тяжелых металлов различными частями растения. Установлены значительное накопление в различных частях растения элементов Fe, Co, Cr, Mn, V и Sr и слабый захват элементов Pb, As, Zn, Ni и Ti, в то время как коэффициент поглощения Cu находится вблизи единицы. В целом, установлена принципиальная возможность использования топинамбура в качестве фиторемедианта для реабилитации почв, загрязненных ТМ. Даны рекомендации по применению данного типа фиторемедианта при загрязнении почвы различными видами ТМ.

Ключевые слова: фиторемедиация, загрязнение почвы, тяжелые металлы, топинамбур, коэффициент биологического поглощения.

STUDY OF BIOLOGICAL ABSORPTION OF HEAVY METALS BY PHYTOREMEDIATION PLANT JERUSALEM ARTICHOKE (*HELIANTHUS TUBEROSUS* L.)

S. F. Abdullaev¹, N. M. Safaraliev¹, and K. Partoev^{2*}

¹Umarov Physical-Technical Institute, Academy of Science of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

²Center for Innovative Development of Science and New Technologies, Academy of Science of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan, *e-mail: pkurbonali@mail.ru

Received November 17, 2018

Abstract – Phytoremediation is generally accepted to be one of the simple and most effective solutions of the problem of rehabilitation of soil contaminated with heavy metals. In this work, it is proposed to apply Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) as a phytoremediant plant for soil remediation in Tajikistan. The X-ray fluorescence method has been used to analyze the content of heavy metals and As in the phytoremediant and in the soil of the plant habitat. The values of biological absorption coefficient of heavy metals absorbed by different parts of the plant have been calculated. A significant uptake of Fe, Co, Cr, Mn, V, and Sr elements in different parts of the plant has been observed along with a weak capture of Pb, As, Zn, Ni, and Ti elements, while the absorption coefficient values for Cu are approaching 1. In general, a principal possibility of applying Jerusalem artichoke as a phytoremediant for rehabilitation of soils contaminated with heavy metals has been established. Recommendations for using this plant for remediation of soil polluted with various types of heavy metals are given.

Keywords: phytoremediation, soil pollution, heavy metals, topinambur, coefficient of biological absorption.

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей обеспечения химической безопасности является реабилитация почвы, загрязненной различными поллютантами, в частности, тяжелыми металлами. Тяжелые металлы, как правило, характеризуются высокой токсичностью и имеют длительный период полураспада с сохранением своих токсических свойств, а также обладают способностью накапливаться в живых организмах, что может представлять серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека.

Одним из перспективных, экономичных и экологически безопасных способов реабилитации загрязненной почвы является фиторемедиация, которая подразумевает использование для очистки загрязненного грунта специальных растений-фиторемедиантов [1, 2]. В зависимости от механизма взаимодействия растения и загрязняющего вещества выделяют несколько направлений фиторемедиационных методов: фитоэкстракция (фитоаккумуляция), фитостабилизация, фитодеградация, фитоиспарение, фитостимуляция и ризодеградация [3].

Поглощение тяжелых металлов растениями-фиторемедиантами (фитоаккумуляция) ведет к обезвреживанию и санации почвы. Что касается влияния поглощенных фиторемедиантами металлов на сами растения – оно носит двоякий характер и подчиняется зависимости «доза – эффект». Однако известно, что в процессе эволюции растения выработали сложную систему защитных механизмов, приводящих к снижению токсического воздействия ТМ на клеточном уровне и их детоксикации, что обеспечивает выживание растений в неблагоприятных для роста условиях [4].

Для изучения возможности применения метода фиторемедиации для реабилитации почвы, загрязненной тяжелыми металлами, необходимо провести исследования миграции и содержания ТМ в почве, изменения качественного состава почвы и изучить процесс миграции токсичных элементов в растения. Такие исследования представляют собой комплексную и актуальную задачу [5].

Для учета многофакторности процессов в системе «почва-растение» и необходимости отслеживания временных характеристик, прогнозирования динамических характеристик, в настоящей работе применен метод, в основу которого положен расчет коэффициента биологического поглощения элементов растением [5]. Коэффициент биологического поглощения рассчитывается по формуле:

$$K_i^{\text{бн}} = C_i^p / C_i^{\text{поч.}}$$

где C_i^p – содержание i -го тяжелого металла в растении, мг/кг; $C_i^{\text{поч.}}$ – содержание i -го тяжелого металла в почве, мг/кг.

При $K_i^{\text{бн}} > 1$ можно судить о высоком накоплении элементов, а при $K_i^{\text{бн}} < 1$ наблюдается их очень слабый захват.

В ряде работ [5–10] для определения коэффициента биологического поглощения предложено проводить эксперимент, позволяющий исследовать

систему «почва-растение» для установления зависимости накопления ТМ в период вегетации различными органами растения от их содержания в почве места произрастания растения.

Целью настоящего исследования являлось выявление закономерностей накопления ТМ в различных органах предполагаемого растения-фиторемедианта топинамбура в зависимости от их начальной концентрации в почве и установление возможности использования топинамбура для реабилитации загрязненных почв.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве предполагаемого растения-фиторемедианта была выбрана многолетняя овощная культура – топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.) сорта «Интерес», который характеризуется высокой урожайностью зеленой массы и клубней [11]. Растение было посеяно в Гиссарской долине Таджикистана на высоте 800 м над уровнем моря в апреле 2015 г. на экспериментальном участке Института ботаники, физиологии и генетики растений Академии Наук Республики Таджикистан, расположенном в восточной части г. Душанбе. Схема посадки растений 70 x 35 см. Во время вегетации были внесены минеральные удобрения (аммиачная селитра и суперфосфат) в количестве 50 : 50 кг/га (д.в.) и проведено пять вегетационных поливов [12].

Для проведения анализов на содержание в растении металлов брали пробы органов растений (листья, корни, стебли и клубни) в конце сентября. Для каждого варианта опыта было взято 10 растений и 10 проб почвы для анализа и для них были подсчитаны средние арифметические показатели.

Содержание тяжелых металлов в органах растений анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра марки Спектроскан Макс-G (Спектрон, Россия), оснащенного персональным компьютером и предназначенного для анализа различных образцов [13–17].

Пробы почвы были собраны одновременно с отбором проб органов растений в местах произрастания топинамбура в Рудакинском районе Таджикистана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отобранные пробы из различных частей топинамбура (листья, корни, стебли и клубни) исследовались на содержание в них тяжелых металлов и мышьяка рентгенофлуоресцентным методом. Средние значения полученных данных с погрешностью приведены в таблице 1, сюда же включено содержание ТМ в почве места произрастания топинамбура.

Следует отметить, что приведенные в последней графе таблицы данные по количеству ТМ в почве – превышают предельно допустимый уровень ТМ в почве: по мышьяку в 34 раза, по свинцу и цинку в 14 раз. Высокое содержание в почве мышьяка, свинца и цинка, по-видимому, связано с выбросами транспорта и предприятий тяжелой промышленности, так как экспериментальная площадка, где проводились исследования, находится вблизи транспортной трассы и недалеко от промышленных предприятий.

Таблица 1. Среднее значение содержания тяжелых металлов и их оксидов, а также мышьяка в различных частях топинамбура и в почве места произрастания

Металл или его оксид	Единица измерения	Корень	Клубень	Листья	Стебель	Почва
Sr	мг/кг	118.12 ± 0.78	159.31 ± 1.35	133.51 ± 1.14	112.18 ± 0.70	109.84 ± 0.66
Pb	мг/кг	22.92 ± 7.15	26.02 ± 8.79	33.01 ± 10.76	27.42 ± 6.81	427.43 ± 10.82
As	мг/кг	13.73 ± 3.09	7.40 ± 3.73	8.89 ± 4.72	15.34 ± 2.95	68.19 ± 4.57
Zn	мг/кг	108.82 ± 1.93	191.34 ± 2.96	322.71 ± 5.32	90.08 ± 1.73	984.22 ± 11.96
Cu	мг/кг	43.89 ± 0.17	43.22 ± 0.18	39.41 ± 0.27	44.12 ± 0.17	44.12 ± 0.16
Ni	мг/кг	42.10 ± 2.13	15.64 ± 2.30	55.34 ± 3.60	49.74 ± 2.13	62.34 ± 2.12
Co	мг/кг	14.81 ± 0.59	15.74 ± 0.53	24.52 ± 1.20	13.99 ± 0.59	12.01 ± 0.52
Fe ₂ O ₃	%	3.91 ± 0.04	2.11 ± 0.00	10.97 ± 0.18	4.30 ± 0.04	3.44 ± 0.03
MnO	мг/кг	851.65 ± 14.39	645.65 ± 10.42	904.74 ± 16.09	982.58 ± 17.27	641.12 ± 11.00
Cr	мг/кг	111.30 ± 0.94	101.70 ± 0.85	228.91 ± 3.33	108.48 ± 0.89	105.43 ± 0.81
V	мг/кг	87.01 ± 16.34	65.71 ± 14.94	88.87 ± 28.12	125.42 ± 17.18	94.26 ± 15.71
TiO ₂	%	0.47 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.02	0.64 ± 0.02	0.61 ± 0.02

На рисунках 1 и 2 представлены данные по содержанию тяжелых металлов и их оксидов, а также мышьяка в различных частях топинамбура и в почве места произрастания.

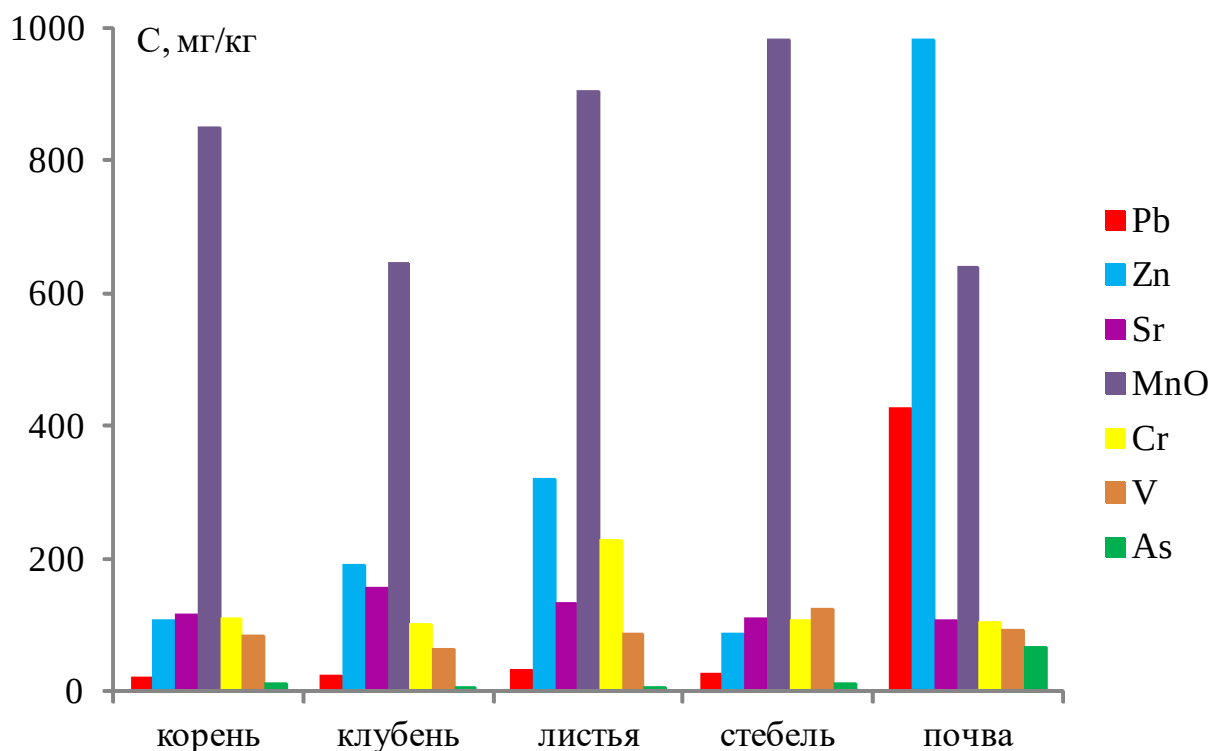


Рис. 1. Среднее значение содержания Pb, Zn, Sr, MnO, Cr, V и As в различных частях топинамбура и в почве.

Как видно из рисунка 1, наибольшее содержание стронция наблюдается в клубнях, ванадия – в стеблях, хрома – в листьях топинамбура. Содержание

оксида марганца в стеблях немного больше, чем в остальных частях растения. Установлено, что поведение при поглощении растением цинка и свинца имеет одинаковый характер, содержание этих металлов примерно одинаково во всех частях растения и значительно ниже, чем в почве.

Как видно из рисунка 2, железа в листьях растения оказалось больше, чем в клубнях приблизительно в пять раз. Содержание кобальта и никеля больше в листьях, меди меньше в листьях, никеля меньше в клубнях. Обнаружено почти одинаковое количество оксида железа в почве и в других частях топинамбура (кроме листьев). Содержание оксида титана в стеблях и почве одинаково и превышает его содержание в клубнях и листьях примерно в 6 раз. Содержание оксида титана в корнях в пять раз больше, чем в клубнях и листьях.

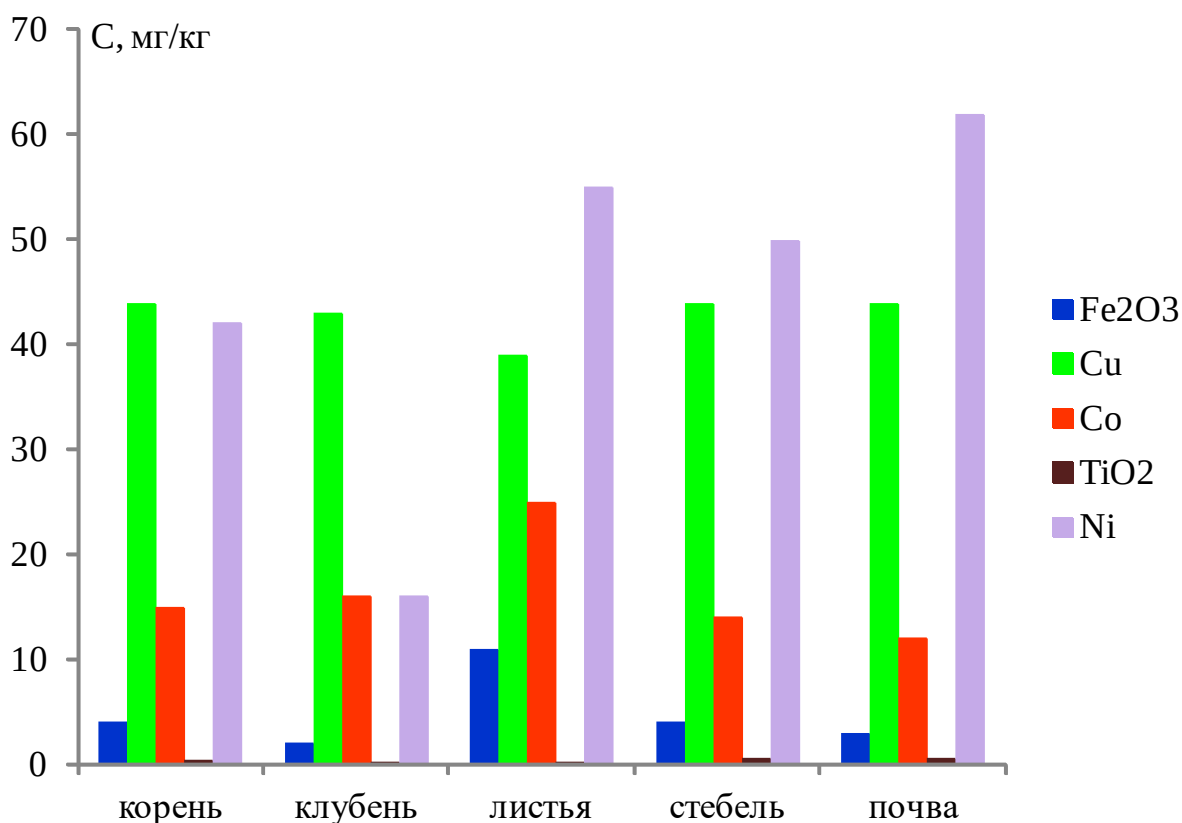


Рис. 2. Среднее значение содержания Fe₂O₃, Cu, Co, Ni и TiO₂ в различных частях топинамбура и в почве.

Обращает на себя внимание высокое накопление в различных частях топинамбура таких химических веществ, как оксид марганца (645–983 ppm), ванадий (65–125 ppm), стронций (112–159 ppm), хром (101–228 ppm), их содержание в растении находится практически на том же уровне, как содержание этих веществ в почве.

На рис. 3 обобщены данные по коэффициенту биологического поглощения всех исследованных в данной работе металлов и оксидов металлов, различными частями топинамбура.

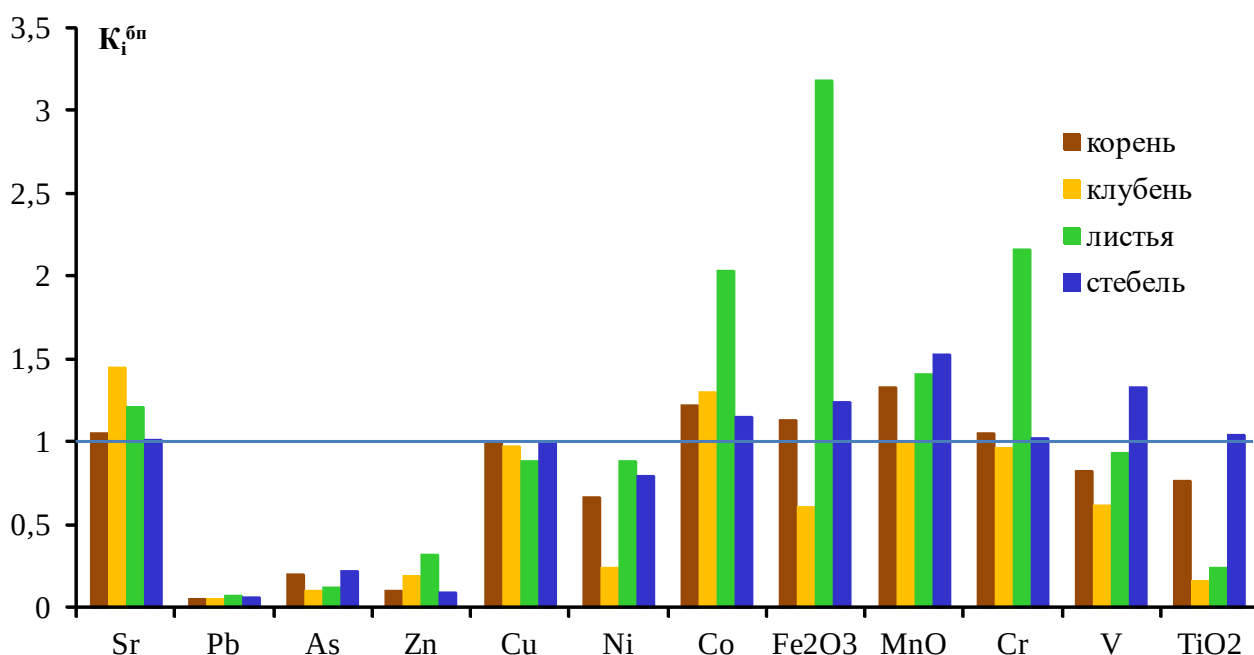


Рис. 4. Коэффициент биологического поглощения металлов, оксидов металлов, а также мышьяка различными частями растения топинамбура.

Анализ полученных данных показывает, что в листьях топинамбура содержание оксида железа, цинка хрома, никеля и кобальта больше чем в остальных частях. В стеблях больше оксида титана, оксида марганца, ванадия. В клубнях больше стронция. Меди меньше всего в листьях, чем в остальных частях растения, и она распределена равномерно, также как и в случае свинца.

В целом, значения коэффициента биологического поглощения ТМ различными частями топинамбура (рис. 4), свидетельствуют о высокой степени накопления в растении таких элементов, как Fe, Co, Cr, Mn, V и Sr, и о слабом захвате элементов Pb, As, Zn, Ni и Ti, при этом для меди значения коэффициента поглощения находятся вблизи единицы для всех частей растения топинамбура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты определения коэффициента биологического поглощения тяжелых металлов и мышьяка растением топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.) в условиях Таджикистана, показывают, что установлена принципиальная возможность использования топинамбура в качестве растения-фиторемедианта для реабилитации почв, загрязненных ТМ. Следует отметить, что для реабилитации грунтов с высоким содержанием Fe, Co, Cr, Mn, V и Sr выращивание на них топинамбура, скорее всего, окажется целесообразным. В то же время в почвах с высоким содержанием Pb, As, Zn, Ni и Ti выращивание топинамбура с целью реабилитации почвы, загрязненной этими металлами, по-видимому, нецелесообразно.

В конечном итоге, предполагается утилизация топинамбура, поглотившего из почвы тяжелые металлы, с последующим использованием биомассы растения в качестве сырья для получения биотоплива – возобновляемого источника энергии.

Список литературы:

1. *Ghosh M., Singh S.P.* // Asian Journal of Energy and Environment. 2005. V. 6. No. 4. P. 214.
2. *Tangahu B.V., Abdullah S.R.S., Basri H. et al.* // International Journal of Chemical Engineering. 2011. V. 2011. Article ID 939161. DOI:10.1155/2011/939161.
3. *Киреева Н.А., Григориади А.С., Багаутдинов Ф.Я.* // Теоретические проблемы экологии. 2011. № 3. С. 4.
4. *Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В.* Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Институт биологии КарНЦ РАН, 2014. 194 с.
5. *Григорьев А.А., Бородихин А.С., Руденко О.В., Сова Ю.А.* // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6.
6. *Кундас С.П., Гишкелюк И.А.* Перспективы применения методов компьютерного моделирования для анализа и прогнозирования миграции радионуклидов в окружающей среде - Чернобыль 20 лет спустя: Стратегия восстановления и устойчивого развития пострадавших регионов: материалы Междунар. конф., Минск, 19–21 апр. 2006. С. 82.
7. *Кундас С.П., Гишкелюк И.А.* // Экологический вестник. 2007. № 1. С. 62.
8. *Новик О.Б., Оста М.К., Хубларян М.Г.* Физ. и мат. моделирование в мелиорации. М.: Колос, 1978. С. 167.
9. *Де Фриз Ф.В.Т.П., ван Таар Х.Х.* Моделирование роста и продуктивности сельскохозяйственных культур. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 320с.
10. *Полуэктов Р.А., Кумаков В.А., Василенко Г.В.* // Физиология растений. 1997. Т. 44. № 1. С. 68.
11. http://www.topinambur.net/pitatelnaya_cennost/mineralniy_sostav.html (дата обращения 17.11.2018).
12. *Партноев К., Сайдалиев Н.Х.* // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 12. С. 1676.
13. *Абдуллаев С.Ф., Абдурасулова Н.А., Назаров Б.И. и др.* // ДАН РТ. 2011. Т. 54. № 9. С. 746.
14. *Абдуллаев С.Ф., Назаров Б.И., Маслов В.А. и др.* // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 03. С. 187.
15. *Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И. и др.* // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27. № 03. С. 207.
16. *Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И., Мадвалиев У., Давлатшоев Т.* // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 02. С. 143.
17. *Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И., Мадвалиев У., Давлатшоев Т.* // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 03. С. 246.

References:

1. *Ghosh M., Singh S.P.* // Asian Journal of Energy and Environment. 2005. V. 6. No. 4. P. 214.
2. *Tangahu B.V., Abdullah S.R.S., Basri H. et al.* // International Journal of Chemical Engineering. 2011. V. 2011. Article ID 939161. DOI:10.1155/2011/939161.
3. *Kireeva N.A., Grigoriadi A.S., Bagautdinov F.Ya.* // Teoreticheskiye problem ekologii [Theoretical problems of ecology]. 2011. No. 3. P. 4 [in Russian].
4. *Titov A.F., Kaznina N.M., Talanova V.V.* Heavy metals and plants. Petrozavodsk: Inst. Biologii KarNTs RAN, 2014. 194 p. [in Russian].
5. *Grigoriev A.A., Borodikhin A.S., Rudenko O.V., Sova Yu.A.* // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya [Modern problems of science and education]. 2013. No. 6 [in Russian].
6. *Kundas S.P., Gishkelyuk I.A.* // Proceedings of International Conference Strategy of recovery and sustainable development of the affected regions, Minsk, April 19–21, 2006. P. 82 [in Russian].
7. *Kundas S.P., Gishkelyuk I.A.* // Ekologicheskii vestnik [Ecology bulletin]. 2007. No. 1. P. 62 [in Russian].

8. *Novik O.B., Osta M.K., Khublaryan M.G.* Physical and mathematical modeling in amelioration. Moscow; Kolos, 1978. P. 167 [in Russian].
9. *DeVries F.W.T.P., vanTaar H.H.* Simulation of plant growth and crop production. Wageningen: Centre for Agr. Publishing and Documentation, 1982.
10. *Poluektov R.A., Kumakov V.A., Vasilenko G.V.* // Fiziologiya rastenii [Plant physiology]. 1997. V. 44. No 1. P. 68 [in Russian].
11. http://www.topinambur.net/pitatelnaya_cennost/mineralniy_sostav.html (accessed 17.11.2018).
12. *Partoev K., Saidaliev N.Kh.* // Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundam. issledovaniy [International journal of applied and basic research]. 2016. No. 12. P. 1676 [in Russian].
13. *Abdullaev S.F., Abdurasulova N.A., Nazarov B.I. et al.* // Doklady akademii nauk respublik Tajikistan [Proceedings of Academy of Science of the Republic of Tajikistan]. 2011. V. 54. No. 9. P. 746 [in Russian].
14. *Abdullaev S.F., Nazarov B.I., Maslov V.A. et al.* // Optika atmosfery i okeana [Optics of atmosphere and ocean]. 2013. V. 26. No. 03. P. 187 [in Russian].
15. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al.* // Optika atmosfery i okeana [Optics of atmosphere and ocean]. 2014. V. 27. No. 03. P. 207 [in Russian].
16. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al.* // Optika atmosfery i okeana [Optics of atmosphere and ocean]. 2015. V. 28. No. 02. P. 143 [in Russian].
17. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al.* // Optika atmosfery i okeana [Optics of atmosphere and ocean]. 2015. V. 28. No. 03. P. 246 [in Russian].

ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОФОСФАТА НАТРИЯ И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЖЕЛЕЗОМ(II) ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЬНОЙ ТЕСТ-РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕЦИТИНА И БАКТЕРИАЛЬНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ «ЭКОЛЮМ»

В. О. Швыдкий^{1}, А. Ю. Повх¹, Л. Н. Шишкина¹, Ю. И. Скурлатов²,
Е. В. Штамм²*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия,

*e-mail: slavuta58@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Используются три модельные системы для оценки свойств компонентов водной среды, способных обуславливать ее токсичность. Методом УФ-спектроскопии показано образование комплекса тиофосфата натрия с ионами двухвалентного железа. Экспериментально показано влияние тиофосфата натрия, ионов Fe^{2+} и их комплекса на интенсивность спонтанного окисления лецитина в водной среде. Обнаружено, что комплекс тиофосфата натрия с ионами Fe^{2+} вызывает существенный рост интенсивности биолюминесценции бактериального препарата «Эколюм». Следовательно, наличие в водной среде ионов железа (II), серо- и фосфорсодержащих органических соединений приводит к изменению баланса окислительно-восстановительных процессов, играющих важную роль в формировании токсических свойств водной среды.

Ключевые слова: ионы железа(II), тиофосфат натрия, окисление лецитина, стимуляция биолюминесценции, модель оценки качества воды.

TOXIC PROPERTIES OF SODIUM THIOPHOSPHATE AND ITS COMPLEX WITH IRON(II) WHEN ESTIMATING WATER QUALITY BY MEANS OF MODEL TEST REACTION OF LECITHIN PEROXIDAL OXIDATION AND BACTERIAL TEST SYSTEM ECOLUM

V. O. Shvydkiy^{1}, A. Yu. Povkh¹, L. N. Shishkina¹, Yu. I. Skurlatov², and
E. V. Shtamm²*

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

*e-mail: slavuta58@gmail.com

²Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 20, 2019

Abstract – Three model systems have been used for evaluating properties of aquatic environment ingredients which are capable to cause its toxicity. Formation of complex between sodium thiophosphate and Fe^{2+} ions has been confirmed by means of UV spectroscopy. An effect of sodium thiophosphate, Fe^{2+} ions and their complex on the intensity of lecithin

spontaneous oxidation in aqueous medium has been shown in experimental conditions. The complex of sodium thiophosphate with Fe^{2+} ions has been found to cause a significant increase in bioluminescence intensity of "Ecolum" bacterial test system. Thus, the presence of iron(II) ions, sulfur- and phosphorus-containing organic compounds in the aqueous medium leads to a change in total redox balance which plays an important role in forming toxic properties of aquatic environment.

Keywords: Fe^{2+} ions, sodium thiophosphate, lecithin oxidation, bioluminescence stimulation, water quality evaluation model.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы и другие загрязнители представляют опасность для нормального функционирования биологических объектов с разным уровнем организации, что обусловлено их способностью принимать участие в регуляции клеточного метаболизма при поступлении в организм [1, 2].

В настоящее время общепризнано, что важную роль в регуляции метаболизма в системах разной степени сложности играют окислительные процессы, как в норме, так и при действии повреждающих факторов [3]. Показано, что токсичность природной водной среды обусловлена существенными нарушениями внутриводоемного баланса окислительно-восстановительных процессов при повышении в воде концентрации веществ восстановительной природы [4, 5]. Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство: даже удаление значительных концентраций опасных загрязнителей не гарантирует детоксикацию водной среды в связи с непредсказуемостью последствий совместного действия факторов разной природы на биологические объекты, особенно в области малых доз и интенсивностей [6]. Это обуславливает необходимость разработки информативных тестов на основе экспрессных и эффективных модельных систем для оценки токсичности водной среды и последствий воздействия неблагоприятных экологических факторов на организм. Как показатель токсического воздействия компонентов водной среды на состояние клеточных мембран часто используется интенсивность биолуминесценции бактериального препарата «Эколюм» [7].

Целью работы было изучить взаимодействие компонентов водной среды разной природы, их влияние на спонтанное окисление лецитина и интенсивность биолуминесценции бактериального препарата «Эколюм».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы растворы тиофосфата натрия $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ с чистотой 95% фирмы Sigma (США). Для приготовления растворов Fe(II) использовали свежеперекристаллизованную соль Мора с чистотой не менее 99,7% (ООО ЗХР «Донецк-реактив», Украина). Исходные растворы тиофосфата натрия готовили в анаэробных условиях в фосфатном буфере (рН 7,1), используя трижды дистиллированную воду. Свежеприготовленные исходные растворы реагентов хранили в атмосфере аргона (ос.ч.) в склянках, снабженных резиновой мембраной. Отбор исходных растворов для приготовления реакционных смесей осуществляли с помощью

шприцев. В качестве источника фосфолипидов (ФЛ) использовали 10%-ный раствор соевого лецитина (Харьков, Украина) в этаноле.

Лецитин является смесью природных липидов, доля ФЛ в составе которых превышает 50%. После предварительной отгонки водного этанола готовили растворы лецитина в хлороформе или дистиллированной воде. Качественный и количественный состав ФЛ лецитина определяли методом тонкослойной хроматографии [8], используя хлороформный раствор лецитина, стеклянные пластины 90×120 мм и силикагель типа G (Sigma, США). В качестве подвижной фазы использовали смесь хлороформ : метанол : ледяная уксусная кислота : дистиллированная вода в соотношении 12,5 : 7,5 : 2 : 1 (v/v). Проявление пластин проводили в парах йода. Количественный анализ фракций ФЛ проводили на спектрофотометре ПЭ 5400-ВИ («ЭКРОС», Россия) при длине волны 815 нм по образованию фосфорно-молибденового комплекса в присутствии аскорбиновой кислоты. Подробности методики изложены в работе [9]. Спонтанное окисление водных растворов лецитина проводили при температуре 20°C. Содержание продуктов окисления, реагирующих с 2-тиобарбитуровой кислотой (ТБК-активные продукты, ТБК-АП), определяли методом [10] при длине волны 532 нм на спектрофотометре ПЭ-5400-ВИ («ЭКРОС», Россия). УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 PharmaSpec (Shimadzu, Япония).

Структурная формула фосфатидилхолина, основного компонента фосфолипидов лецитина, и тиофосфата натрия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные формулы используемых реагентов

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}_1)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{NaO}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{ONa} \end{array} $
Фосфатидилхолин	Тиофосфат натрия

Для определения интегральной токсичности водной среды использовали лиофилизированные светящиеся бактерии в виде препарата «Эколюм», интенсивность биолюминесценции которого регистрировали биолуминометром марки 8801 (СКТБ «Наука», Россия). Биотестирование проводили в 1,5%-ном растворе NaCl в дистиллированной воде (pH 7,1). Количественную оценку параметра тест-реакции выражали в виде безразмерной величины, равной отношению $100(I_0 - I)/I_0$, где I_0 и I – интенсивность биолюминесценции контрольной и опытной пробы, соответственно, спустя 30 мин после начала экспозиции исследуемого раствора с тест-объектом. Экспериментальные данные обрабатывали стандартными методами вариационной статистики, используя Microsoft Office Excel. Результаты представлены в виде среднеарифметических величин с указанием их средних квадратичных ошибок ($M \pm m$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В природных водах наряду с ионами металлов переменной валентности присутствуют серосодержащие соединения, одним из источников которых являются донные отложения. Среди органических соединений особое место занимают фосфорсодержащие вещества как природного (фосфолипиды – одни из основных структурных компонентов биологических мембран), так и техногенного происхождения (например, пестициды и гербициды, попадающие в водоемы с поверхностными дождевыми стоками и подземными водами). Как следует из рис. 1, спектр УФ-поглощения тиофосфата натрия в присутствии ионов двухвалентного железа в эквимольных концентрациях достоверно отличается от суммы спектров компонентов, что свидетельствует об образовании комплекса состава 1:1 между ионами Fe(II) и тиофосфатом натрия.

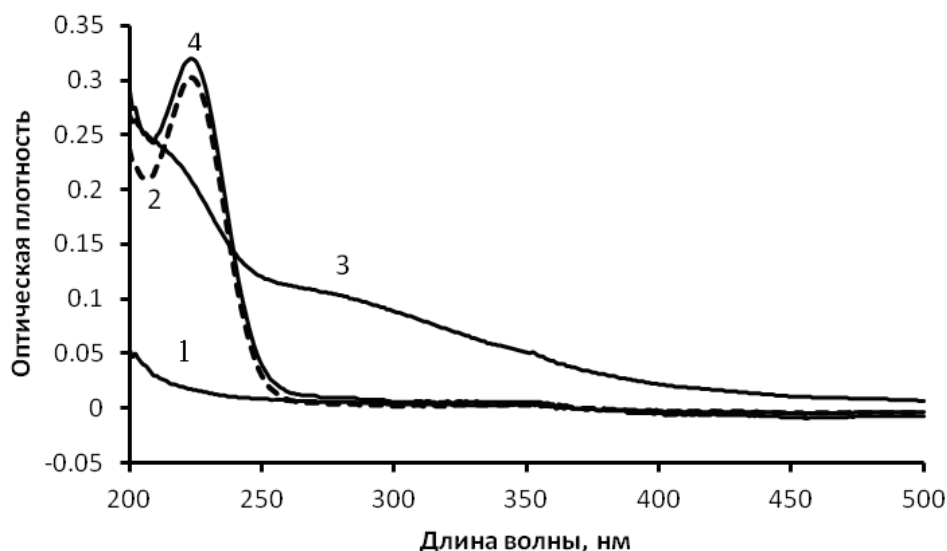


Рис. 1. УФ-спектры эквимольных водных растворов в концентрациях $3,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л: 1 - Fe²⁺, 2 - тиофосфат натрия, 3 – после смешения реагентов; 4 - арифметическая сумма УФ-спектров 1 и 2.

Присутствие в реакционной смеси лецитина вызывает существенные изменения характера УФ-спектров ее компонентов, что свидетельствует об образовании комплексов лецитина с каждым из компонентов среды. На рисунке 2 приведены УФ-спектры лецитина и его смесей с комплексом, образованным ионами Fe(II) и тиофосфатом натрия. Аналогичные результаты получены и для других вариантов экспериментов.

Окисление индивидуальных органических соединений представляет собой сложный многостадийный процесс, подробно изученный сотрудниками школы академика Н.М. Эмануэля и характеризующийся большим количеством промежуточных стадий. Предложенная ими кинетическая схема процесса окисления [11] широко используется для описания процесса перекисного окисления липидов в биологических системах.

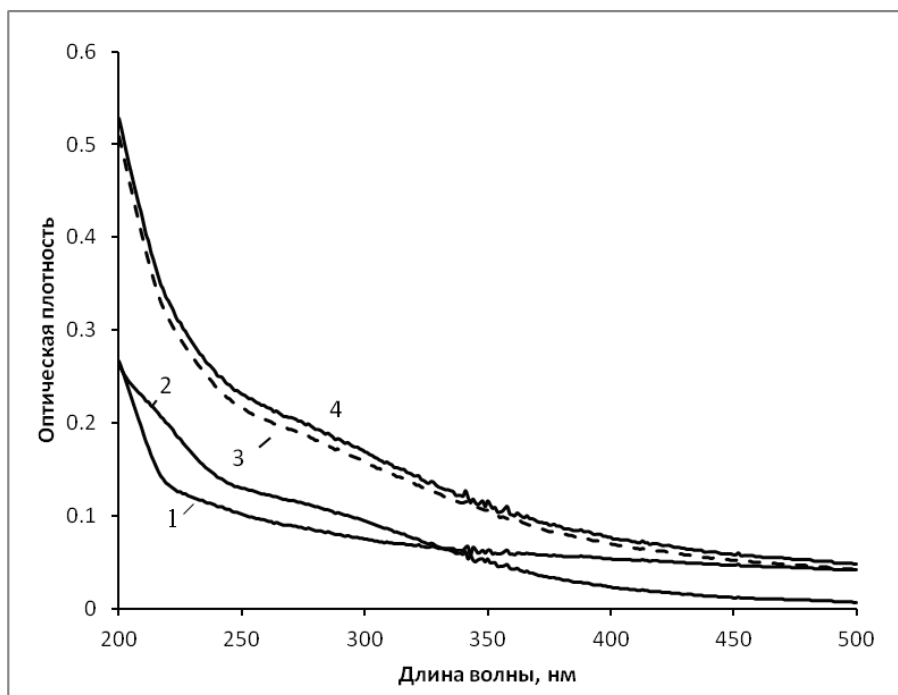


Рис. 2. УФ-спектры: 1 - лецитин (1), 2 - комплекс [Fe(II) + тиофосфат натрия] (2), 3 - смесь лецитина с комплексом [Fe(II) + тиофосфат натрия]; 4 - арифметическая сумма спектров 1, 2. Конечная концентрация всех компонентов $3,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Однотипность функционирования системы регуляции перекисного окисления липидов на разных уровнях организации биообъектов [12] позволяет предложить использование в качестве модельной системы спонтанное низкотемпературное окисление лецитина в водной фазе для выявления способности компонентов среды участвовать в процессах окисления. Липидная компонента любых природных объектов чрезвычайно лабильна, что обуславливает значительную вариабельность состава ФЛ коммерческих препаратов [13].

В следующей серии экспериментов использованная партия лецитина содержала долю ФЛ в составе общих липидов $58,9 \pm 4,1$, а относительное содержание основной фракции ФЛ большинства клеточных мембран фосфатидилхолина составляет $83,6 \pm 0,6\%$. Среди минорных фракций ФЛ преобладал фосфатидилэтаноламин ($6,30 \pm 0,55\%$). Было обнаружено, что сразу после добавления тиофосфата натрия количество ТБК-активных продуктов в водном растворе лецитина уменьшается практически на 50%, достоверно не отличается от контрольного уровня в присутствии ионов Fe(II) и возрастает в 1,4 раза в присутствии их комплекса с тиофосфатом натрия (рис. 3). При этом рост интенсивности окисления смеси лецитина с комплексом [Fe(II) + тиофосфат натрия] сопровождался уменьшением полосы поглощения в области длины волны 240–250 нм, характерной для полосы поглощения комплекса [Fe(II) + тиофосфат натрия] в анаэробных условиях [14].

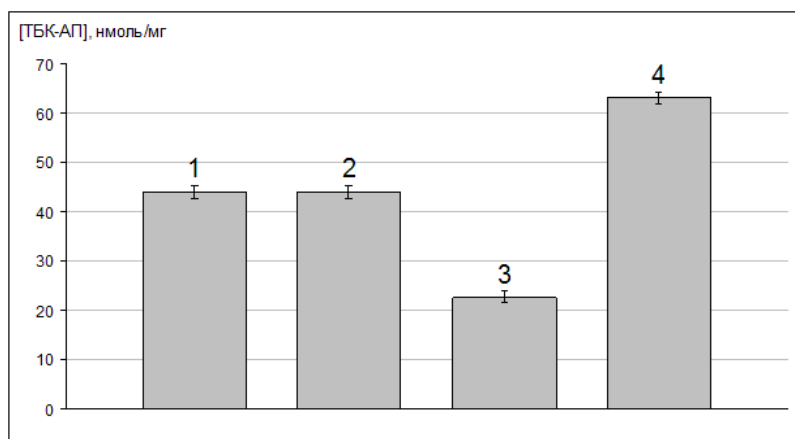


Рис. 3. Влияние ионов Fe(II) (2), тиофосфата натрия (3) и комплекса [Fe(II) + тиофосфат натрия] (4) на содержание ТБК-активных продуктов в водном растворе лецитина (1); концентрация всех компонентов $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, температура окисления 20°C.

Столь существенные изменения в качественном составе водной среды сопровождаются изменениями в интенсивности биолюминесценции бактериального препарата «Эколюм» в присутствии изученных компонентов среды. Масштаб эффекта может зависеть не только от концентрации компонентов (рис. 4), но и от интенсивности окислительных процессов в среде, поскольку в литературе имеются данные о том, что интенсивность биолюминесценции бактериальной люциферазы обусловлена продуктами Fe^{2+} -индуцированного перекисного окисления липидов [15]. Как видно из данных, представленных на рисунках 3 и 4, в отсутствие инициатора ионы Fe(II) практически не оказывают влияния на интенсивность ни спонтанного окисления лецитина в первые минуты процесса, ни биолюминесцентной реакции. При этом рост содержания продуктов окисления лецитина в реакционной среде в присутствии комплекса ионов Fe(II) с тиофосфатом натрия сопровождается интенсификацией биолюминесценции бактерий при увеличении его концентрации.

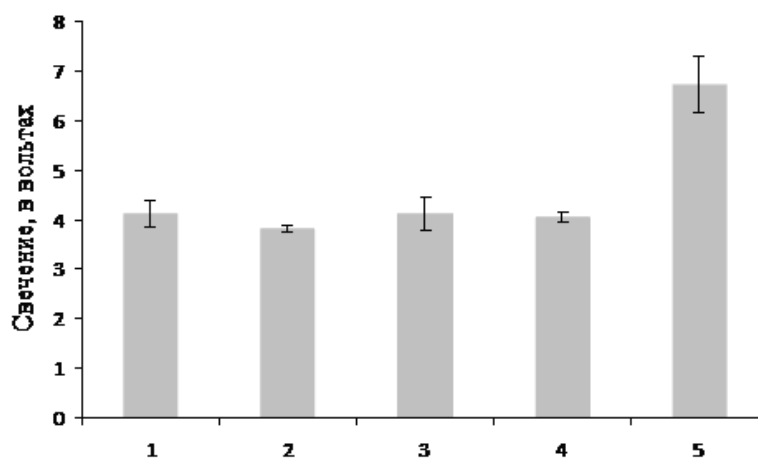


Рис. 4. Интенсивность биолюминесценции суспензии бактерий «Эколюм» в контроле (1), в присутствии ионов Fe(II) в концентрациях 10^{-6} моль/л (2) и $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (3), комплекса [Fe(II) + тиофосфат натрия] в концентрациях 10^{-6} моль/л (4) и $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (5). Время экспозиции 30 мин.

Влияние лецитина на интенсивность биолюминесценции определяется также степенью его окисленности. В экспериментах использовали партию лецитина, содержащую $64,1 \pm 2,7\%$ ФЛ в составе общих липидов, $80,9 \pm 0,8\%$ фосфатидилхолина в составе ФЛ. Среди минорных фракций ФЛ преобладали лизоформы ФЛ ($3,66 \pm 0,04\%$), сфингомиелин ($4,47 \pm 0,36\%$) и фосфатидилэтаноламин ($3,90 \pm 0,36\%$). После 30 мин экспозиции препарата «Эколюм» в присутствии лецитина при концентрации ТБК-активных продуктов окисления $2,7$ нмоль/мг лецитина интенсивность свечения возрастала на 32% , в то время как уменьшение продуктов окисления до $1,45$ нмоль/мг липидов не оказывало достоверного влияния на интенсивность свечения.

ВЫВОДЫ

1. Методом УФ спектроскопии обнаружено образование комплекса [Fe(II) + тиофосфат натрия] состава 1 : 1.
2. Показано, что тиофосфат натрия и его комплекс с ионами железа(II) участвуют в регуляции спонтанного низкотемпературного автоокисления лецитина в водной среде.
3. Экспериментально установлено увеличение интенсивности биолюминесценции суспензии бактерий «Эколюм» при концентрации комплекса Fe(II)-ТФ $5 \cdot 10^{-6}$ М.
4. Использование физико-химических модельных систем для оценки качества водной среды позволяет достаточно быстро следить за происходящими в ней процессами и минимизировать негативные последствия для биообъектов, основываясь на понимании механизма появления токсичности среды.

Работа выполнена в рамках гос. задания 46.10. Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды. № гос. регистрации 0120125330.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 46.10. Physical and chemical bases of environmental management and environmental protection. Government Registration No. 0120125330.

Список литературы:

1. Agrawal A. // Advances in Life Sciences. 2012. V. 2. No. 2. P. 29. DOI: 10.5923/j.als.20120202.06.
2. Heavy Metals and Other Pollutants in the Environment: Biological Aspects. Toronto: Apple Academic Press. Inc., 2017.
3. Chemical and Biochemical Kinetics. New Horizons. V. 2. Biological Kinetics. Leden, Boston: VSP, 2005.
4. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Козлова Н.Б., Зайцева Н.Д., Александрова Е.В. // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 2. С. 232.
5. Швыдкий В.О., Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И. и др. // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 23. DOI: 10.7868/S0207401X15060072.

6. *Петин В.Г., Морозов И.И.* Синергетика факторов окружающей среды. М.: ГЕОС, 2015.
7. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04; Т 16.1:2:3:3.8-04. Токсикологические методы контроля. Методика определения интегральной токсичности поверхностных, в том числе морских, грунтовых, питьевых, сточных вод, водных экстрактов почв, отходов, осадков сточных вод по изменению интенсивности бактериальной биолуминесценции тест-системой ЭКОЛЮМ. М., 2004 (издание 2010).
8. Биологические мембраны. Методы. М.: Мир, 1990.
9. *Shishkina L.N., Kushnireva E.V., Smotryaeva M.A.* // *Oxidation Commun.* 2001. V. 24. No. 2. P. 276. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02540959>.
10. *Asakawa T., Matsushita S.* // *Lipids.* 1980. V. 15. No. 3. P. 137. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02540959>.
11. *Emanuel N.M., Zaikov G.E., Maizus Z.K.* Oxidation of organic compounds. Effect of medium. Oxford: Pergamon Press, 1984. 650 p.
12. *Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V.* Functioning similarity of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation in the membrane and organ levels. In: Orlicki R., Cienciala C., Krylova L., Pielichowski J., Zaikov G.E. eds.. *Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives.* New York: Nova Science Publishers, Inc. 2013. P. 151.
13. *Hielscher R., Hellwig P.* // *Spectroscopy: Int. J.* 2012. V. 27. No. 5-6. P. 525. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/279650>.
14. *Шушкина Л.Н., Козлов М.В., Повх А.Ю., Швыдкий В.О.* // Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018». Севастополь, 2018. С. 1302.
15. *Берия Л.В., Исмаилов А.Д., Данилов В.С.* // *Биохимия.* 1991. Т. 56. № 3. С. 477.

References:

1. *Agrawal A.* // *Advances in Life Sciences.* 2012. V. 2 (2). P. 29. DOI: 10.5923/j.als.20120202.06.
2. *Heavy Metals and Other Pollutants in the Environment: Biological Aspects.* Toronto: Apple Academic Press. Inc., 2017.
3. *Chemical and Biochemical Kinetics. New Horizons.* V. 2. Biological Kinetics. Leden, Boston: VSP, 2005.
4. *Shtamm E.V., Skurlatov Yu.I., Kozlova N.B. et al.* // *Vodnye resursy [Water resources].* 2011. V. 38. No. 2. P. 232 [in Russian].
5. *Shvydkii V.O., Shtamm E.V., Skurlatov Yu.I. et al.* // *Russian J. Phys. Chemistry B.* 2017. V. 11. No. 4. P. 643. DOI: 10.1134/S1990793117040248.
6. *Petin V.G., Morozov I.I.* Sinergetics of the environmental factors. М.: GEOS, 2015 [in Russian].
7. Toxicological methods of analysis. Method for determining integral toxicity of surface water, including seawater, groundwater, drinking water, wastewater, water extracts of soil, waste, sewage sludge by changing intensity of bacterial bioluminescence by ECOLUM test system. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04; Т 16.1:2:3:3.8-04. М., 2004 (2010 edition) [in Russian].
8. *Biological Membranes: A Practical Approach.* Eds. J.B.C. Findlay and W.H. Evans. М.: Mir, 1990 [in Russian].
9. *Shishkina L.N., Kushnireva E.V., Smotryaeva M.A.* // *Oxidation Commun.* 2001. V. 24. No. 2. P. 276. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02540959>.
10. *Asakawa T., Matsushita S.* // *Lipids.* 1980. V. 15. No. 3. P. 137. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02540959>.
11. *Emanuel N.M., Zaikov G.E., Maizus Z.K.* Oxidation of organic compounds. Effect of medium. Oxford: Pergamon Press, 1984. 650 p.
12. *Shishkina L.N., Klimovich M.A., Kozlov M.V.* Functioning similarity of the physicochemical regulatory system of the lipid peroxidation in the membrane and organ levels. In: Orlicki R.,

- Cienciala C., Krylova L., Pielichowski J., Zaikov G.E. eds.. Pharmaceutical and Medical Biotechnology. New Perspectives. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. P. 151.
13. *Hielscher R., Hellwig P.* // Spectroscopy: Int. J. 2012. V. 27. No. 5-6. P. 525. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/279650>.
 14. *Shishkina L.N., Kozlov M.V., Povkh A.Yu., Shvydkii V.O.* // Proc. Int. Conf. Ecological, Industrial and Energy Security-2018. Sevastopol, 2018. P. 1302 [in Russian].
 15. *Beriya L.V., Ismailov A.D., Danilov V.S.* // Biokhimiya [Biochemistry]. 1991. V. 56. No. 3. P. 477 [in Russian].

ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

В. В. Усин^{1}, В. А. Пашинин², А. М. Скрьльников¹, Е. О. Панин¹,
А. В. Рощин¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: usin@chph.ras.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет транспорта», Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

Аннотация – Рассмотрены и оценены аналитические системы, пригодные для создания комплекта средств экспресс-обнаружения методом колориметрии загрязненности поверхностей оборудования химически опасных промышленных объектов гидразином (его производными), азотной кислотой и оксидами азота. В качестве элементов для индикаторных составов экспресс-обнаружения гидразина и его производных выбраны водные растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II), а для экспресс-обнаружения азотной кислоты и оксидов азота – подкисленные водные растворы иодида калия с добавкой крахмала. Предложено техническое решение реализации комплекта в форме аэрозольной упаковки многоразового использования. Основные преимущества комплекта – высокая чувствительность и специфичность к определяемым веществам, время обнаружения – не более 2 мин, сохранение индикационного эффекта – не менее 5 мин, простота в использовании (не требуется специальная подготовка) и др. Комплект рекомендуется применять для быстрой индикации загрязненности поверхности указанными токсикантами с целью определения наличия микротечей в деталях оборудования и остаточной загрязненности различных его поверхностей.

Ключевые слова: химически опасный объект, загрязненность поверхности оборудования, гидразин и его производные, азотная кислота, оксиды азота, методы индикации, средства индикации, экспресс-обнаружение, аэрозоль, комплект средств химического контроля.

EXPRESS DETECTION OF CHEMICAL SUBSTANCES ON THE SURFACE OF EQUIPMENT OF CHEMICALLY HAZARDOUS OBJECTS

V. V. Usin^{1}, V. A. Pashinin², A. M. Skryl'nikov¹, E. O. Panin¹,
and A. V. Roshchin¹*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: usin@chph.ras.ru

²Federal State Institution of Higher Education “Russian University of Transport” (RUT - MIIT),
Moscow, Russia

Received March 29, 2019

Abstract – Analytical systems suitable for creating a tool set for rapid colorimetric detection of surface contamination of the equipment of chemically hazardous production facilities with hydrazine (its derivatives), nitric acid, and nitrogen oxides, are considered and evaluated. An indication system for rapid detection of hydrazine and its derivatives is based on aqueous solutions of cobalt(II) chloride, nitrate or sulfate, while elements for indication system

for rapid detection of nitric acid and nitrogen oxides are acidified aqueous solutions of potassium iodide with starch addition. A technical solution for implementation of express detection tool kit in the form of reusable aerosol packaging is proposed. The main advantages of the kit are high sensitivity and specificity for detectable substances, short detection time (not exceeding 2 minutes), duration of indication effect (at least 5 minutes), ease of use (no special qualification is required), etc. The tool kit can be applied for determining the presence of micro leakages in technical equipment parts and equipment surface residual contamination with the hazardous chemical compounds.

Keywords: chemically hazardous object, contamination of equipment surface, hydrazine and its derivatives, nitric acid, nitrogen oxides, methods of indication, means of indication, rapid detection, aerosol, chemical control tool set.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется пристальное внимание проблеме мониторинга экологической обстановки на территории химически опасных объектов (ХОО) [1]. Решение этой проблемы предполагает организацию надежной системы технических средств химического контроля токсичных химических веществ, аварийный выброс или утечка которых может стать причиной массовых поражений как сотрудников ХОО, так и населения, проживающего вблизи этих объектов, а также негативно влиять на состояние окружающей среды [2, 3].

Изучение условий труда на ХОО показало, что в воздухе закрытых хранилищ, насосных станций ХОО в период их работы концентрации паров токсичных веществ в 10-100 раз могут превышать предельно допустимые концентрации, оказывая негативное влияние на здоровье персонала [4, 5].

Анализ состояния системы химического контроля ХОО позволяет утверждать, что в некоторых случаях она не может эффективно в полном объеме решать возлагаемые на нее задачи из-за отсутствия средств химического контроля необходимого качества и количества.

В связи с этим актуальной задачей является разработка и создание простейших средств химического контроля, обеспечивающих проведение экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей рабочего оборудования ХОО токсикантами, представляющими наибольшую опасность при производстве, хранении и эксплуатации [6]. Кроме того, наличие предлагаемых средств химического контроля позволило бы снизить нагрузку на химические лаборатории за счет предварительной оценки степени опасности объектов, подвергшихся заражению, обеспечить большую самостоятельность действий служб ХОО и, в целом, повысить эффективность функционирования технических средств химического контроля.

Проведение мероприятий химического контроля на территории ХОО - это комплексная задача, которую можно решать в полном объеме и в максимально короткие сроки при наличии набора технических средств индикации, объединенных в комплекты. Одним из направлений создания такого комплекта может служить разработка простых и надежных средств, в основе индикации которых заложены химические реакции, обладающие высокой чувствительностью, достаточной избирательностью и специфичностью, а также простотой технической реализации. Наряду с широкими аналитическими возможностями такие комплекты должны обладать малыми массо-габаритными показателями и высокими эксплуатационными

характеристиками. Ранее авторами было показано, что наиболее подходящей формой реализации комплекта экспресс-обнаружения токсикантов на поверхности технического оборудования ХОО является аэрозольная упаковка [7–9].

В данной статье рассмотрены отвечающие всем необходимым требованиям средства индикации на поверхности технического оборудования ХОО таких опасных токсикантов, как гидразин и его производные, азотная кислота и оксид азота, реализованные в виде комплекта для экспресс-анализа в аэрозольной упаковке.

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ ТОКСИКАНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ХОО

Варианты колориметрии, применяемые для индикации объектов исследования

В данном исследовании объектами индикации являлись гидразин и его производные [монометилгидразин и 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин)], азотная кислота и оксиды азота.

Комплексная оценка известных в настоящее время методов анализа свидетельствует о том, что одним из наиболее приемлемых методов для разработки простейших средств индикации для поставленной в исследовании цели является **колориметрический** метод, основанный на реакциях анализируемого соединения, сопровождающихся цветовыми эффектами. Отличительными свойствами этого вида анализа являются высокая чувствительность, специфичность и быстрота обнаружения (экспрессность). Для экспрессного получения аналитического сигнала необходимо использовать химические реакции, характеризующиеся низкой энергией активации и протекающие с образованием интенсивно окрашенных продуктов.

Для разработки простейших средств индикации, основанных на колориметрическом методе анализа, в настоящее время используется ряд направлений:

Изменение агрегатного состояния красителей. Явление изменения спектральных характеристик красителя при растворении (изменение агрегатного состояния красителя) используется при создании индикаторных порошков на капельно-жидкие токсичные химические вещества [10, 11]. На этом же принципе создана индикаторная бумага на основные капельно-жидкие токсичные химические вещества. У этого подхода не высоки быстродействие, чувствительность и специфичность простейших средств индикации в связи с необходимостью процесса растворения, а также возможностью получения сходных результатов от воздействия различных растворителей.

Использование индикаторных реакций на основе химического взаимодействия со специально выбранными реагентами (индикаторами).

На этом принципе создан ряд простейших средств анализа на гидразины (индикаторные трубки, индикаторные ленты ленточных газосигнализаторов).

Такой подход требует больших энергетических затрат в связи с необходимостью преодоления энергетического барьера. Простейшие средства индикации, разработанные на таком принципе, имеют высокую чувствительность, удовлетворительное быстроедействие, однако сильная зависимость работоспособности от температуры значительно снижает их возможности.

Использование метода комплексометрии.

Образование или разрушение окрашенных комплексов под воздействием токсичных химических веществ является традиционным подходом в создании простейших средств индикации. На этом принципе созданы индикаторные бумаги. Направлением совершенствования комплексометрического подхода к разработке простейших средств индикации является поиск красителей с высокими значениями молярного коэффициента поглощения, а также образование сложных (многоядерных или многокомпонентных) комплексов. Для решения этих задач может быть рекомендовано использование адсорбционных и металл-хелатных индикаторов [12].

Метод рН-метрии.

Эффективным направлением создания простейших средств анализа на ряд токсичных химических веществ (например, азотной кислоты) является использование рН-индикаторов – реагентов с высокими значениями молярных коэффициентов поглощения. Такое направление характеризуется высокими показателями чувствительности обнаружения и высоким быстроедействием. На основе рН-метрии создана индикаторная пленка.

Использование методов сольвато- и галохромии.

Одним из перспективных направлений разработки простейших средств ХК является использование гало- и сольватохромных индикаторов [13, 14]. Эти группы колориметрических индикаторов имеют различную природу изменения их спектральных характеристик от воздействия внешних факторов. Галохромные индикаторы изменяют спектральные характеристики от воздействия сильных кислот, а сольватохромные индикаторы - от полярности среды. Однако необходимо отметить, что индикаторы последней группы также изменяют свои спектральные характеристики и от воздействия кислот и оснований. Достоинством как гало-, так и сольватохромных индикаторов являются высокие значения молярных коэффициентов поглощения этих соединений, а также быстрый переход окраски, определяющийся только скоростью растворения индикаторов в токсичных химических веществах. Кроме того, колориметрические эффекты сольватохромных индикаторов не связаны с химическими превращениями компонентов, которые требуют больших энергетических затрат.

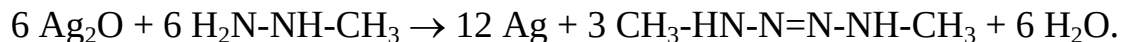
Химические методы индикации гидразина и его производных

Рассмотрим химические реакции, используемые в средствах индикации гидразинов (индикаторные бумаги, индикаторные трубки, индикаторные пленки, индикаторные ленты ленточных газосигнализаторов).

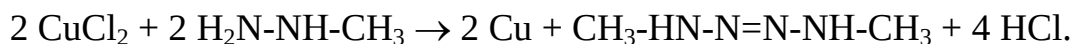
Гидразины определяют по восстановительным свойствам и по реакции конденсации с альдегидами [15–17].

Использование восстановительных свойств гидразинов

В электрохимических датчиках на основе оксида серебра используется реакция образования металлического серебра:

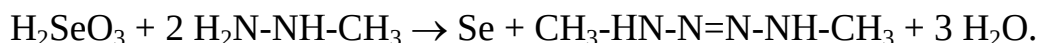


В индикаторных пленках для обнаружения микротечей гидразинов используется терефталевая подложка, на которую нанесен слой хлорида меди(II). В результате реакции выделяется медь красного цвета:



Чувствительность пленки составляет 0,01 мг.

В газосигнализаторах используется лента на основе селенистой кислоты. В результате реакции восстановления образуется элементарный селен красного цвета:



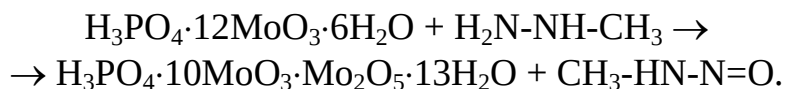
Чувствительность определения составляет 0,0002 мг/л за 15 мин.

В индикаторных трубках использовалась рецептура на основе кремнемолибденовой кислоты. Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ реагирует с кремниевой кислотой H_2SiO_3 на поверхности силикагеля, в результате образуется кремне-молибдат аммония желтого цвета $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кремне-молибдат аммония с парами гидразинов образует кремнемолибденовую синь:



Чувствительность обнаружения составляет $(1-3) \cdot 10^{-4}$ мг/л.

В фотоколориметрической методике определения гидразинов использовалась фосфорно-молибденовая кислота $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая восстанавливалась с образованием молибденовой сини:

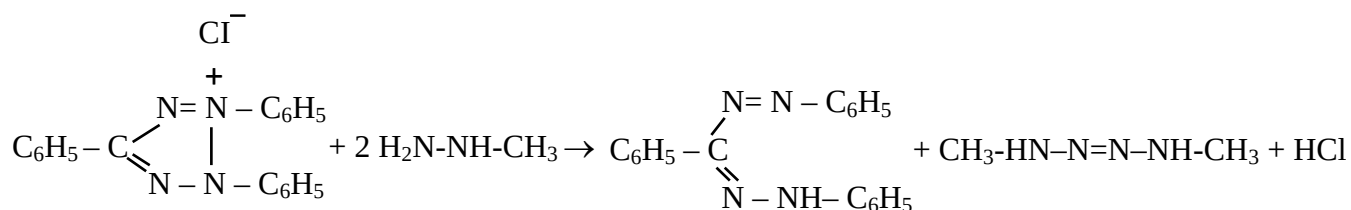


Чувствительность метода – 0,0001 мг/мл.

В индикаторной ленте и в индикаторной таблетке на гидразины использовался и кремнемолибдат калия $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_{12}$.

В составе индикаторных лакокрасочных покрытий используют окислительно-восстановительный индикатор трифенилтетразолий хлорид,

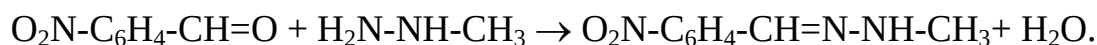
который восстанавливается гидразинами с образованием окрашенного в красный цвет формазана:



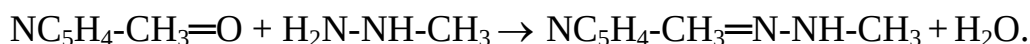
Чувствительность обнаружения течи составляет 0,01 мг.

Реакции гидразинов с альдегидами.

В настоящее время используется индикаторная трубка на основе п-нитробензальдегида, чувствительность которой составляет $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л. В результате взаимодействия гидразинов с п-нитробензальдегидом образуется окрашенный в желтый цвет гидразон п-нитробензальдегида:

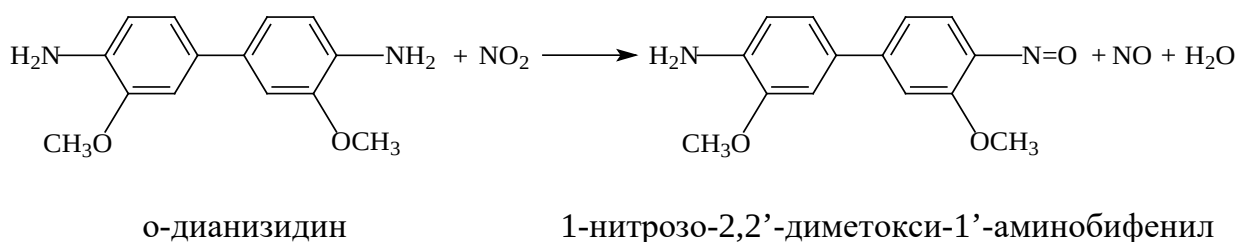


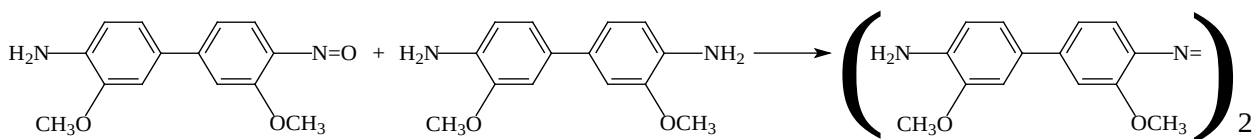
Для аналитического определения гидразинов в воздухе промышленных предприятий применяется 4-пиридинкарбальдегид, который с гидразинами дает гидразон, поглощающий в УФ-области ($\lambda = 360$ нм). Определение гидразинов в пробах проводят с помощью УФ-спектрофотометра. Чувствительность обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-5}$ мг/мл:



Химические методы индикации азотной кислоты и оксидов азота

Рассмотрим химические реакции, используемые в простейших средствах индикации азотной кислоты и оксидов азота (индикаторные бумаги, индикаторных трубки, индикаторные пленки, индикаторные ленты ленточных газосигнализаторов). Наиболее часто используются продукты на основе диоксида азота (растворы диоксида азота в азотной кислоте) [15, 16]. Индикация паров диоксида азота может осуществляться с помощью индикаторной трубки. В состав наполнителя входит ортодианизидин, который при окислении и последующей конденсации образует окрашенный азо-краситель:

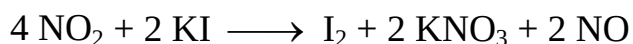




окрашенный п,п'-диамино-
бис-(2,2'-диметокси)азобифенил

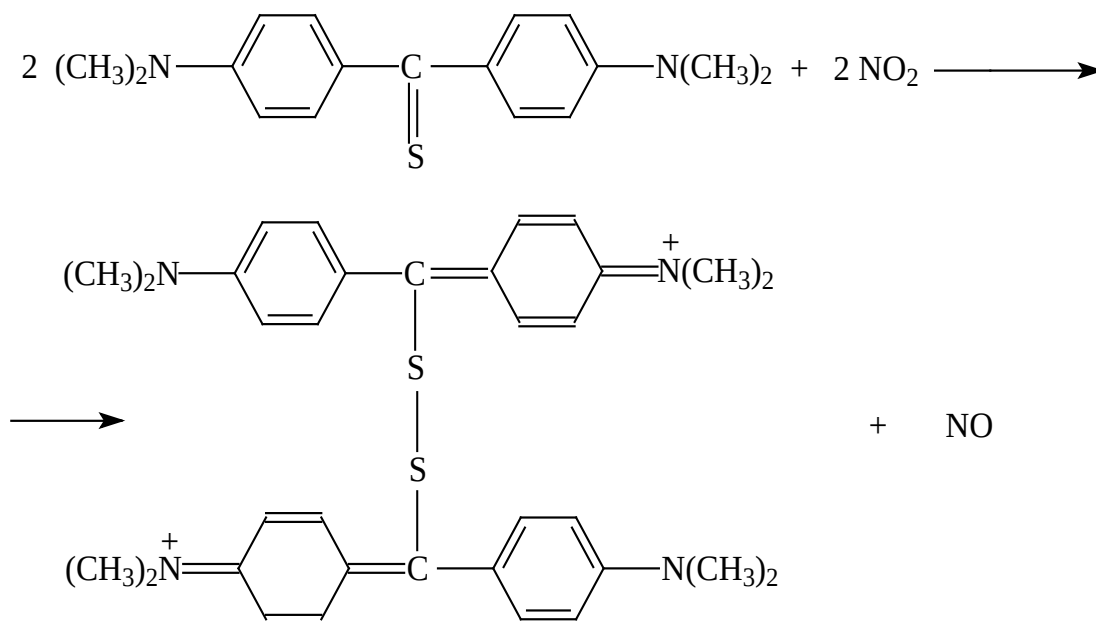
Чувствительность трубки – 0,003 мг/л.

В индикаторной трубке приборов индикации используется иодид калия KI, который окисляется диоксидом азота с образованием иода:



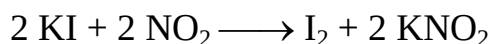
Аналогичным образом окисляется холиниодид, использующийся в индикаторной таблетке на диоксид азота. Чувствительность реакции – 0,003 мг/л.

В индикаторных трубках в качестве индикатора используется тиокетон Михлера - тетраметилдиаминодифенилтиокетон желтого цвета, окисляющийся до соединения сине-зеленого цвета:

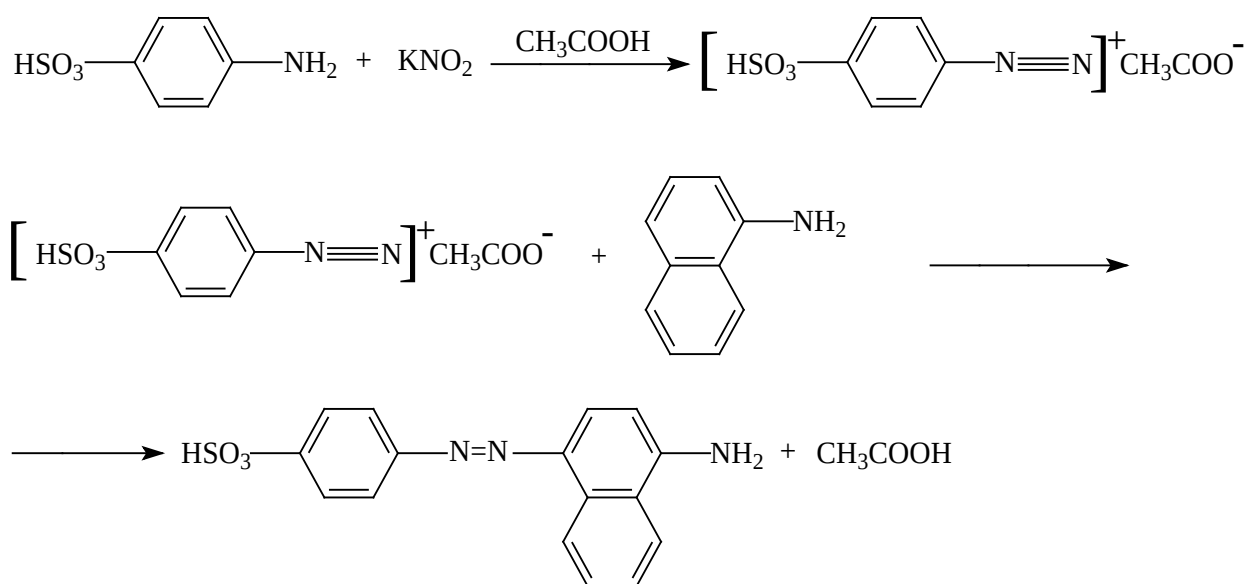


В аналитической химии для определения диоксида азота широко применяется реакция Грисса-Илосвая с использованием сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина.

Реакция проходит в несколько стадий. На первой стадии происходит поглощение диоксида азота раствором иодида калия с образованием нитрита калия:

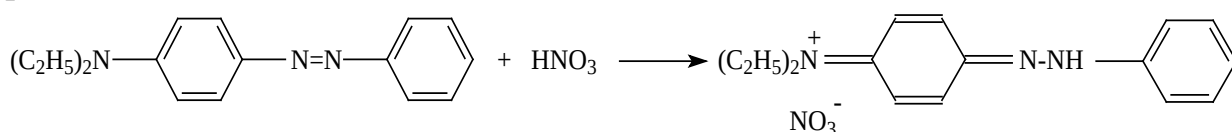


На следующих стадиях происходит диазотирование сульфаниловой кислоты с последующим сочетанием с α -нафтиламином:

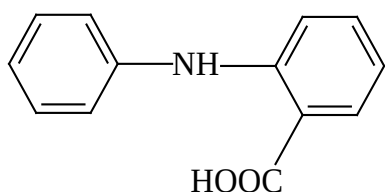


Чувствительность методики высока и достигает величины 0,0005 мг/мл.

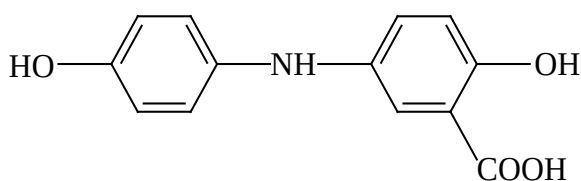
В состав индикаторных лакокрасочных покрытий для определения микротечей окислителей на основе азотной кислоты входят диметиламиноазобензол - рН-индикатор, изменяющий цвет от желтого до красного:



Для обнаружения микротечей продуктов на основе азотной кислоты предложена индикаторная лента, содержащая индикаторы: фенилантраниловую кислоту и индофенолкарбоновую кислоту:



N-фенилантраниловая кислота



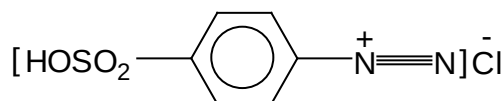
Индофенолкарбоновая кислота

При действии продуктов на индикаторной ленте образуется черно-синее пятно.

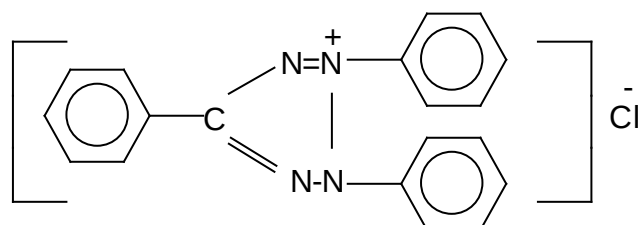
Выбор индикаторной рецептуры для аэрозольной упаковки обнаружения гидразина и его производных

Как показано выше, для колориметрического определения гидразина и его производных могут быть использованы разнообразные аналитические реагенты:

аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, селенистая кислота H_2SeO_3 , фосфорно-молибденовая кислота $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, кремне-молибдат калия $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$, хлорид меди(II) CuCl_2 , иодат калия KIO_3 , диазотированная сульфаниловая кислота:



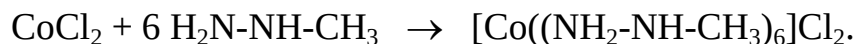
трифенилтетразолий хлорид:



Недостатком перечисленных аналитических реагентов является невозможность их использования для экспресс-обнаружения гидразина и его производных на поверхностях с помощью металлических аэрозольных упаковок ввиду протекания окислительно-восстановительных процессов с участием материалов упаковки, что приводит к значительному уменьшению срока хранения индикаторной рецептуры. Кроме того, использование аналитических реагентов на неокрашенных металлических поверхностях приводит к появлению ложного индикационного эффекта (изменение окраски индикаторного раствора в отсутствие на поверхности гидразинов).

По мнению авторов, одним из путей решения задачи является использование в экспресс-обнаружении аналитических реагентов, способных образовывать с гидразинами комплексные соединения. В качестве аналитического реагента предлагается использовать водные растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) [7].

При взаимодействии хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) с гидразинами образуются окрашенные в зеленовато-голубой цвет комплексные соединения согласно реакции:



Образующиеся комплексные соединения достаточно устойчивые, но при температуре 15–20°C в течение 30–45 мин они разрушаются водой:



В таблице 1 приведены экспериментальные данные по индикационным эффектам на различных металлических поверхностях при использовании для экспресс-обнаружения гидразинов аэрозольных упаковок, заполненных 10%-ными водными растворами хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II).

Таблица 1. Оценка возможности обнаружения несимметричного диметилгидразина на различных металлических поверхностях

Тип металлической поверхности (материал)	Индикационный эффект	
	на незараженной поверхности	от капель 1%-ного водного раствора гидразинов
Алюминий А0; Алюминий А9; АМГ-6; Ст-20; 12Х18Н10Т; Оцинкованное железо	отсутствует	зеленые пятна

Как следует из данных табл. 1, аналитические реагенты на основе хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) не приводят к появлению ложного индикационного эффекта на различных поверхностях.

В таблице 2 приведены экспериментальные данные по специфичности (селективности) предложенных аналитических реагентов. Как следует из таблицы, аналогичный гидразинам индикационный эффект могут вызывать аминомеркаптаны, дегазирующий раствор № 2-ащ (2% едкого натра, 5% моноэтаноламина в 20–25% аммиачной воде), триэтиламин и водный раствор аммиака.

Таким образом, исходя из представленных данных, можно утверждать, что указанный способ определения гидразинов – использование водных растворов хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II), снаряженных в аэрозольные упаковки, может быть использован для экспресс-обнаружения гидразинов на поверхностях ХОО.

Высокая специфичность использованных аналитических реагентов (хлорида, сульфата или нитрата кобальта(II)) свидетельствует о перспективности применения способа экспресс-обнаружения гидразинов на поверхностях ХОО.

Таблица 2. Результаты испытаний на специфичность (селективность) аэрозольной упаковки, заполненной 10%-ным водным раствором CoCl_2

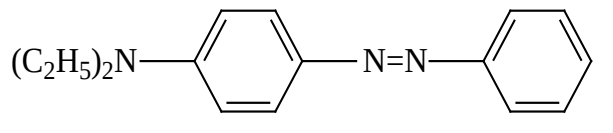
Наименование примеси	Индикационный эффект
Диметилгидразин, аминомеркаптаны	сине-зеленые пятна
дегазирующий раствор № 1 (2% масс. раствор дихлорамина ДТ-2* в дихлорэтаноле)	отсутствует
дегазирующий раствор № 2-ащ (2% едкого натра, 5% моноэтаноламина в 20–25% аммиачной воде)	сине-зеленые пятна
полидегазирующая рецептура РД, бензин А-80, дизельное топливо	отсутствует
триэтиламин	сине-зеленые пятна
Пыль, вода (капли), 10%-ный раствор HCl , 10%-ный раствор H_2SO_4 , 10%-ный раствор HNO_3 , 10%-ный раствор H_3PO_4	отсутствует
10%-ный раствор NH_3	сине-зеленые пятна
Дихлорэтан, ледяная уксусная кислота	отсутствует

* - дихлорамида п-хлорбензолсульфокислоты

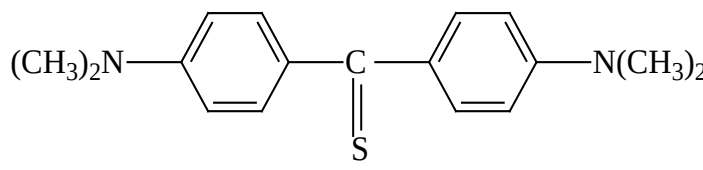
Выбор индикаторной рецептуры для аэрозольной упаковки обнаружения азотной кислоты и оксидов азота

Для колориметрического определения азотной кислоты и оксидов азота могут использоваться разнообразные аналитические реагенты:

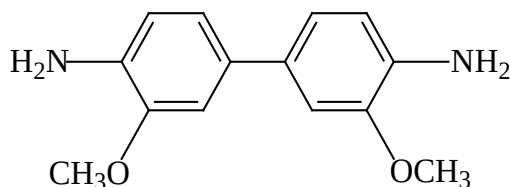
диметиламиноазобензол:



тиокетон Михлера:



о-дианизидин:



Недостатком приведенных аналитических реагентов является невозможность их использования для экспресс-обнаружения токсикантов на поверхностях с помощью металлических аэрозольных упаковок ввиду разрушения органическими растворителями, в которых растворяют данные реагенты, конструктивных элементов (в особенности, резиновых) упаковки, что приводит к невозможности использования аэрозольных средств.

Необходим аналитический реагент, не агрессивный к элементам конструкции аэрозольных упаковок при колориметрическом экспресс-обнаружении азотной кислоты и оксидов азота.

По мнению авторов, одним из возможных путей решения задачи является использование для экспресс-обнаружения окислителей водных растворов аналитических реагентов. При этом в качестве аналитического реагента предлагается использовать водный раствор иодида калия KI с добавкой индикатора - крахмала.

При взаимодействии иодида калия с окислителями в кислой среде выделяется иод, который образует с крахмалом окрашенные в интенсивный синий цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 620-680 \text{ нм}$) соединения-включения (клатраты), характеризующиеся высокой устойчивостью.

В таблице 3 приведены экспериментальные данные по специфичности (селективности) разработанного аналитического реагента.

Таблица 3. Результаты испытаний на специфичность (селективность) аэрозольной упаковки, заполненной подкисленным водным раствором иодида калия с добавкой крахмала

Наименование примеси	Индикационный эффект
Метилгидразин	отсутствует
Аминомеркаптаны	
дегазирующий раствор № 1	синие пятна
дегазирующий раствор № 2-ащ	отсутствует
полидегазирующая рецептура РД	
Бензин А-76	
Дизельное топливо	
Триэтиламин	
Пыль	
Вода (капли)	
10%-ный раствор HCl	
10%-ный раствор H ₂ SO ₄	синие пятна
10%-ный раствор HNO ₃	
10%-ный раствор H ₃ PO ₄	
10%-ный раствор NH ₃	отсутствует
Дихлорэтан	
Ледяная уксусная кислота	
Индикаторная рецептура на гидразины на основе 10%-ного водного раствора хлорида кобальта(II)	

Как следует из данных таблицы 3, аналогичный HNO₃ индикационный эффект могут вызывать дегазирующий раствор № 1 и сильные неорганические кислородсодержащие кислоты, проявляющие окислительные свойства. Индикаторная рецептура для экспресс-обнаружения на поверхностях 1,1-диметилгидразина на основе 10%-ного водного раствора хлорида кобальта(II) не мешает обнаружению окислителей.

Таким образом, исходя из представленных выше данных, можно утверждать, что способ определения азотной кислоты и оксидов азота с использованием подкисленных водных растворов иодида калия с добавкой крахмала, снаряженных в аэрозольные упаковки, может быть использован для экспресс-обнаружения азотной кислоты и оксидов азота на поверхностях оборудования ХОО. Высокая специфичность предложенного аналитического реагента свидетельствует о перспективности применения способа экспресс-обнаружения товарной продукции на основе азотной кислоты и оксидов азота.

ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКТА ЭКСПРЕСС-ОБНАРУЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИКИ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

Предложена упрощенная конструкция аэрозольной упаковки многоразового использования для экспресс-обнаружения объектов исследования на поверхности технического оборудования ХОО [7, 8]. Конструкция основана на базе широко распространенных дюралюминиевых

фляг объемом 100 мл. Известно, что в результате реакции с кислородом на поверхности алюминия образуется тонкий слой инертного оксида алюминия, который предотвращает взаимодействие с индикатором. В верхней части металлической фляги монтируется гайка, к которой присоединяется распылительная головка. Необходимое для распыления индикаторной рецептуры давление создается механически путем неоднократного нажатия на ручку распылительной головки. Заправка аэрозольной упаковки: в баллончик заливают индикаторную рецептуру, затем вставляют распылительную головку и привинчивают ее к гайке, после чего аэрозольная упаковка готова к работе. Для заправки аэрозольных упаковок используют предварительно приготовленные индикаторные рецептуры.

Индикаторная рецептура для аэрозольного баллончика для экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей объектов *гидразином и его производными* представляет собой 10%-ный водный раствор хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II). Для приготовления 100 мл рецептуры растворяют 10 г хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II) в 100 мл дистиллированной воды, получая раствор розового цвета.

Индикаторная рецептура для аэрозольного баллончика для экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей *азотной кислотой и оксидами азота* представляет собой подкисленный 0,5%-ный водный раствор иодида калия с добавкой крахмала. Для приготовления 100 мл рецептуры растворяют 0,5 г иодида калия в 40 мл дистиллированной воды, к полученному раствору добавляют 20 мл 0,5%-ного раствора крахмала и 40 мл ацетатного буфера с $\text{pH} = 4,5$, после чего смесь перемешивают, получая бесцветный раствор.

Предложенный комплект средств экспресс-обнаружения загрязненности объектами исследования поверхностей технического оборудования ХОО имеет следующие полезные характеристики:

- высокая специфичность к определяемым веществам;
- размер капель (дисперсность) определяемых токсикантов от 100–150 мкм и более;
- время обнаружения загрязненности капельно-жидкими токсикантами не превышает 2 мин;
- контроль загрязненности объектов в интервале температур от 10°C до 40°C;
- индикационный эффект при обнаружении токсикантов на загрязненных поверхностях органолептически различим, как в дневное время, так и ночью при подсветке электрическим фонарем;
- индикационный эффект при обнаружении токсикантов на загрязненных поверхностях сохраняется не менее 5 мин;
- срок хранения индикаторных составов (рецептур) не менее 2 лет;
- комплект прост в изготовлении и использовании и не требует специальной подготовки сотрудников ХОО.

ВЫВОДЫ

1. Оценены и подобраны аналитические системы, пригодные для создания

- комплекта средств экспресс-обнаружения методом колориметрии загрязненности поверхностей техники и оборудования химически опасных объектов гидразином (его производными), азотной кислотой и оксидами азота.
2. Разработаны индикаторные составы, составные элементы комплекта и способы его использования. В качестве элементов для индикации гидразина и его производных выбраны водные растворы хлорида, нитрата или сульфата кобальта(II), а для экспресс-обнаружения азотной кислоты и диоксида азота – подкисленные водные растворы иодида калия с добавкой крахмала.
 3. Предложено техническое решение реализации комплекта средств экспресс обнаружения указанных объектов индикации на основе аэрозольной упаковки с индикаторными рецептурами: индикаторные аэрозольные баллончики с рецептурами на гидразин и его производные; на азотную кислоту и оксиды азота, заправочные емкости для аэрозольных средств.
 4. Разработанный комплект средств экспресс-обнаружения загрязненности поверхностей техники и оборудования целесообразно использовать на химически опасных объектах в качестве химического датчика первичной информации о загрязненности поверхностей оборудования токсикантами с целью определения наличия микротечей в деталях оборудования и остаточной загрязненности различных его поверхностей объектами индикации.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Эпинатьев И.Д., Матвеев В.И., Панин Е.О., Ковалева Н.Ю. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 252. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12900.
2. Баранов М.Е. // Глобальная ядерная безопасность. 2018. № 1(26). С 34.
3. Кондратьев Д.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Краснодар: Кубанский гос. аграрный университет, 2005.
4. Ульяновский Н.М. Дисс. ... канд. хим. наук. Архангельск: Институт экологич. проблем Севера УрО РАН, 2015.
5. Ломакин А.И., Трикман О.П., Скрипкина Л.Э. // Вестник КБ № 51. 2012. № 1-3. С. 59.
6. Боева С.Е., Кислов И.И., Зайцев А.Н. // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2015. №1. С. 129.
7. Патент 2117935 РФ, 1998.
8. Свидетельство на полезную модель № 6385 РФ, 1998.
9. Пашинин В.А., Косырев П.Н., Вайсфельд Д.А. Способ экспресс-обнаружения диметилгидразина на поверхностях с помощью аэрозольных упаковок. М.: ВАХЗ, 1998.

10. *Адамович И.С., Стромский В.В.* Индикация отравляющих веществ. М.: ВАХЗ, 1959. 639 с.
11. Индикация. Учебное пособие. М.: ВАХЗ, 1984. 308 с.
12. *Островская В.М., Маньшев Д.А., Давидовский Н.В.* // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 2. С. 198.
13. *Островская В.М.* // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 51. № 9. С. 987.
14. *Золотов Ю.А.* // Химическая промышленность. 1997. № 6. С. 48.
15. Лабораторный практикум по промышленной индикации. М.: ВАХЗ, 1975. 104 с.
16. Методы и средства контроля загрязнений окружающей среды. Лабораторный практикум. М.: ВАХЗ, 1994. 156 с.
17. *Колесников С.В.* Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. 110 с.

References:

1. *Epinatiev I.D., Matveev V.I., Panin E.O., Kovaleva N.Yu.* // Him. bezop. 2018. V. 2. No. 1. P. 252 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12900.
2. *Baranov M.E.* // Global'naya yadernaya bezopasnost' [Global nuclear safety]. 2018. No. 1 (26). P. 34 [in Russian].
3. *Konratiev D.A.* Ph.D. Thesis (Chemistry). Krasnodar: Kuban State Agrarian University, 2005 [in Russian].
4. *Ul'yanovskii N.M.* Ph.D. Thesis (Chemistry). Arkhangelsk: Institute of Environmental Problems of the North, Ural branch of the Russian Academy of Science, 2015 [in Russian].
5. *Lomakin A.I., Trikmán O.P., Skripkina L.E.* // Vestnik KB No. 1 [Bulletin of clinical hospital No. 51]. 2012. No. 1-3. P. 59 [in Russian].
6. *Boeva S.E., Kislov I.I., Zaitsev A.N.* // Problemy obespecheniya bezopasnosti pri likvidatsii posledstviy chrezvychaynykh situatsii [Problems of ensuring security on rectification of consequences of emergencies]. 2015. No. 1. P. 129 [in Russian].
7. Patent 2117935, Russian Federation, 1998.
8. Utility model patent 6385, Russian Federation, 1998.
9. *Pashinin V.A., Kosyrev P.N., Vaisfeld D.A.* Method of rapid detection of dimethyl hydrazine on surfaces using aerosol packaging. Moscow: VAKhZ, 1998 [in Russian].
10. *Adamovich I.S., Stromskii V.V.* Indication of toxic agents. Moscow: VAKhZ, 1959. 639 p. [in Russian].
11. Indication. Workbook. Moscow: VAKhZ, 1984. 308 p. [in Russian].
12. *Ostrovskaya V.M., Manshev D.A., Davidoskii N.V.* // Analitika i control [Analytics and control]. 2000. V. 4. No. 2. P. 198 [in Russian].
13. *Ostrovskaya V.M.* // Zhurnal anal. khimii [Analytical chemistry journal]. 1997. V. 51. No. 9. P. 987 [in Russian].
14. *Zolotov Yu.A.* // Khimicheskaya promyshlennost' [Chemical industry]. 1997. No. 6. P. 48 [in Russian].
15. Laboratory workshop on industrial indication. Moscow: VAKhZ, 1975. 104 p. [in Russian].
16. Methods and means of environment pollution control. Laboratory workshop. Moscow: VAKhZ, 1994. 156 p. [in Russian].
17. *Kolesnikov S.V.* Oxidation of asymmetric dimethyl hydrazine (heptyl) and identification of its transformation products on spillage. Novosibirsk: Izd. SibAK, 2014. 110 p. [in Russian].

Monitoring soil, air, and water status

УДК 504.054; 504.4.054

DOI: 10.25514/CHS.2019.1.15010

**MONITORING INVESTIGATIONS OF SON-KUL LAKE (KYRGYZSTAN)
POLLUTED BY PESTICIDES**

O. V. Pechenyuk

Independent Environmental Expertise, Non-Governmental Organization, Bishkek, Kyrgyz
Republic, e-mail: op_67@mail.ru

Received February 6, 2019

Abstract – The results of environmental monitoring of Son-Kul Lake (Kyrgyzstan), conducted in 2017–2018 by representatives of environmental non-governmental public organizations with the participation of the Kyrgyz Republic state environmental laboratory and international water quality monitoring experts, are presented, which have been used for giving recommendations for organizing the lake monitoring system. The monitoring was aimed at determining the lake ecological status and further specifying the ways of its sustainable management, including its decontamination from hazardous chemical compounds and solid waste accumulated as a result of pesticide pollution and fishing activities, respectively. The monitoring analyzed the content of a wide range of pesticides in the lake surface water samples, bottom sediments, as well as in fish inhabitants. A series of persistent organic pollutants (POPs), i.e. 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), hexachlorocyclohexane isomers, polychlorinated biphenyls, and other hazardous chemical compounds were found in collected samples. The observed levels of POPs in the bottom sediments and fish samples were within the limited range, while the analysis of water samples showed an exceeding of the maximum permissible concentrations for DDT and hexachlorocyclohexane for fishery waters. The obtained preliminary results show an urgent need to develop a state monitoring program for Son-Kul Lake and to conduct a continuous monitoring on POPs levels.

Keywords: monitoring, Son-Kul lake, pollution, persistent organic pollutants, pesticides, decontamination, 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane, polychlorinated biphenyls.

**МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ОЗЕРА СОН-КУЛЬ (КЫРГЫЗСТАН),
ЗАГРЯЗНЕННОГО ПЕСТИЦИДАМИ**

О. В. Печенюк

Общественное объединение «Независимая экологическая экспертиза», г. Бишкек,
Кыргызская Республика, e-mail: expertise@eco-expertise.org

Поступила в редакцию 06.02.2019 г.

Аннотация – Представлены результаты экологического мониторинга озера Сон-Куль (Кыргызстан), проведенного в 2017–2018 гг. представителями экологических неправительственных общественных организаций при участии государственной экологической лаборатории и международных экспертов в области мониторинга качества воды, которые позволили дать рекомендации по организации системы мониторинга озера. Мониторинг проводился для определения и экологического статуса озера и дальнейшего определения путей устойчивого управления озером, включая его очистку от загрязнения опасными химическими соединениями и твердыми отходами, накопившимися как следствие применения пестицидов и рыбохозяйственной деятельности, соответственно. В ходе мониторинга анализировалось содержание широкого ряда пестицидов в пробах поверхностных вод озера, донных отложений, а также обитающей в озере рыбы. В пробах обнаружены стойкие органические загрязнители (СОЗ) – ДДТ, изомеры гексахлорциклогексана, полихлорированные бифенилы и другие опасные химические соединения. Содержание СОЗ в донных отложениях и в рыбе находится в пределах нормы, однако анализ проб воды

показал превышение ПДК по ДДТ и гексахлорциклогексану для водоемов рыбохозяйственного назначения. Полученные предварительные результаты показали крайнюю необходимость в разработке программы государственного мониторинга для озера Сон-Куль и проведения мониторинга на содержание СОЗ на постоянной основе.

Ключевые слова: мониторинг, озеро Сон-Куль, загрязнение, стойкие органические загрязнители, пестициды, очистка, ДДТ, полихлорированные бифенилы.

INTRODUCTION

A high-mountain Lake Son-Kul is the largest natural freshwater reservoir of Kyrgyzstan, a unique natural object, a beautiful geographical location of the Kyrgyz Republic and a potential center for ecological tourism in the country¹. The lake is located in a huge cavity between two internal ridges of Tien Shan on 3016 m high above the sea level in the northwestern part of the Naryn region of the Kyrgyz Republic. The lake area is 36869 hectares (geographical location 41°50'N 75°07'E), the surface area is 278 km², the fresh water volume is 2.4 km³, the length is 28 km, the width is 18 km, the maximum depth is about 14 m.

The eastern territory of the lake is a part of the Karatal-Zhapyryk National Nature Reserve. Ten species of fish have been recorded in the lake, and from 41 to 69 bird species are native for the lake area, while Son-Kul is an important migration point for waterfowls.

Currently, the Kyrgyz republic has faced an actual problem of cleaning Son-Kul Lake from pollution. An intensive fishing activity on Son-Kul Lake has resulted in accumulation of a large number of old abandoned lead weighted fishing nets at the bottom of the lake. When considering a way for removing the nets from the lake, an additional problem arose – a problem of the lake pollution with pesticides, the most of which are hazardous chemicals belonging to the group of persistent organic pollutants (POPs), whose production and use are currently prohibited by the Stockholm Convention on POPs [1, 2].

The lake was polluted by POPs in 1979 after a large locust breeding had occurred in the surrounding area followed by applying pesticides to find the solution. Subsequently, the pesticides had been washed out by atmospheric precipitation and the waters of small rivers and were gradually transferred into the water space of the lake, which led to the mass fish mortality, and catastrophically disrupted the established biocenosis of the lake.

The goal of the study was as follows. Before taking measures to clean the bottom of the lake by removing the old fishing nets, it was necessary to carry out an environmental monitoring for determining potential level of toxic pollution of water and bottom sediments of the lake, as well as pollution of fish inhabiting the lake. In addition to assessment of general risks to human health and the environment, it was also important to prevent the further spreading hazardous substances resulting from the stirring-up of contaminated sludge during the cleaning process. The results of the investigations are presented here.

CHEMICAL COMPOUNDS – MONITORING OBJECTS

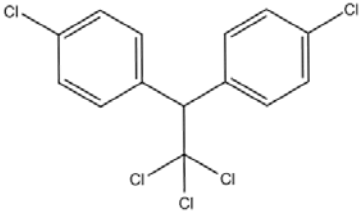
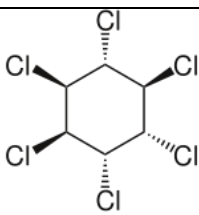
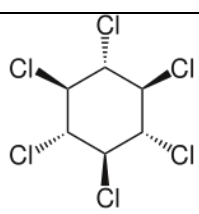
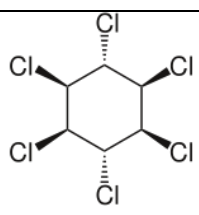
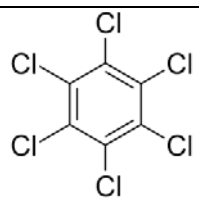
All pesticides, which were found in the samples collected during monitoring

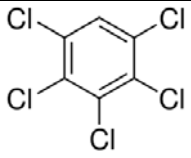
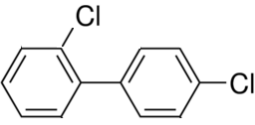
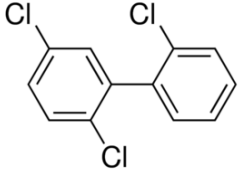
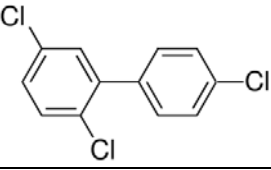
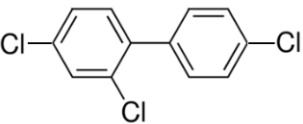
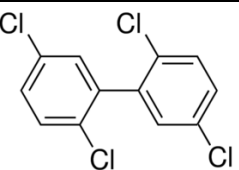
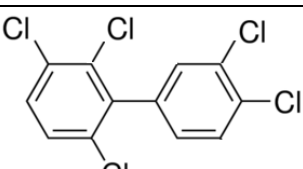
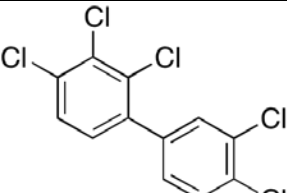
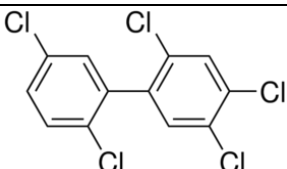
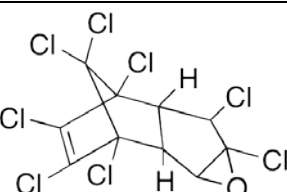
¹ <https://www.youtube.com/watch?v=6HW0kkZP9mo>

investigations, belong to chlorine-containing organic compounds listed as highly hazardous chemicals in the Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs). Being stable compounds, these substances can be easily gained by environmental objects and then transmitted through food chains, accumulating in aquatic organisms - hydrobionts, fish, mollusks, crustaceans. It is known that the content of chlorinated hydrocarbons, in particular, polychlorinated biphenyls (PCBs) in meat and fish liver can reach several dozens of mg/kg, thus, they represent a serious threat to human health and environmental safety.

The structures of the chemical compounds found in the collected samples of surface waters, bottom sediments and fish of Son-Kul Lake in the course of the environmental monitoring, are presented in Table 1.

Table 1. Structures of the main chemical compounds found in Son-Kul Lake monitoring investigations in 2017

	4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)
	α -Hexachlorocyclohexane, (1R,2R,3S,4R,5S,6S)-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
	β -Hexachlorocyclohexane, (1R,2S,3R,4S,5R,6S)-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
	γ -Hexachlorocyclohexane, (1R,2R,3S,4R,5R,6S)-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane, lindane
	Hexachlorobenzene

	Pentachlorobenzene
	2,4'-Dichlorobiphenyl
	2,2',5-Trichlorobiphenyl
	2,4',5-Trichlorobiphenyl
	2,4,4'-Trichlorobiphenyl
	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl
	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl
	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl
	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl
	1-exo,2-endo,4,5,6,7,8,8-Octachloro-2,3-exo-epoxy-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindene, oxy-Chlordane

EXPERIMENTAL

Monitoring participants

The work was carried out by the Non-Governmental Organization “Independent Environmental Expertise” [3] together with the State Agency for Environmental Protection and Forestry under the Government of the Kyrgyz Republic and the Finnish Environment Institute (SYKE) in the framework of the Programme for Finland’s Water Sector Support to Kyrgyzstan and Tajikistan (FinWaterWEI II) [4].

Sampling procedures were performed at Son-Kul Lake in August 2017 and in July 2018. The collected samples were analyzed in the SYKE laboratory and in the laboratories of the Department of Disease Prevention and State Sanitary and Epidemiological Surveillance under the Ministry of Health of the Kyrgyz Republic and Issyk-Kul Department GAOOSLKh by standard methods.

Procedures for environmental monitoring

Analysis of surface waters

The location of water and bottom sediment sampling in August 2017 was marked using the global GPS positioning system and mapped (Fig. 1).

Water samples were analyzed in the SYKE laboratory for evaluation of the following substances: α -hexachlorocyclohexane, β -hexachlorocyclohexane, and 2,2',5-trichlorobiphenyl (see table 1 for chemical structures).

Sampling procedure

Water sampling was carried out in accordance with the procedure described in Appendix 1 of the manual for public environmental monitoring: “Guidelines for environmental inspectors on public monitoring of the state of the environment” [5].

Chemically resistant plastic containers with a volume of 1 l were used as sampling vessels. Each container was marked with a serial number of the sample (sampling location), which was also recorded in the sampling log. Samples were taken up from a boat at a depth of 3 and 5.8 m.

Transportation of samples to the analytical laboratory was organized in such a way as to exclude overheating and overcooling of the samples. The collected samples were stored in temperature-controlled containers. Storage and transportation of water samples was carried out in thermocontainers at a temperature of 4°C.

Analysis of soil of bottom sediments

The location of the soil sampling of the bottom sediments of Son-Kul Lake was also mapped (Fig. 1). Samples of bottom sediments were analyzed for the content of the following pesticides: pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, α - and β -hexachlorocyclohexane, 2,4',5-trichlorobiphenyl, 2,4,4'-trichlorobiphenyl, 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl, 2,3,3',4',6-pentachlorobiphenyl, 2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl, 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl, oxy-chlordane, dichlorodiphenyldichloroethylenes, DDT-dehydrochloride, and dichlorodiphenyldichloroethane.



Figure 1. Sampling map of water and soil sediments of Son-Kul Lake of environmental monitoring in 2017.

Sampling procedure

Sampling was carried out in accordance with the method described in [5], on a test site by container sampling technique at a distance of not more than 5 m from the coastline (depending on depth). Sampling was performed with the help of nitrile gloves and washed (stainless) steel scoop. The collected material was placed in a plastic bag with an assigned serial number, which was then placed in a storage container, with an internal temperature of 4°C. All samples were recorded in a field log with registered climatic conditions observed during the sampling period, and other necessary information.

Analysis of pesticide level in fish

In addition to water and bottom sediments sampling, six fish specimens were collected in Son-Kul Lake in August 2017 and analyzed for POPs level. Each sample was assigned a serial number, the samples were placed in a storage container and delivered to the laboratory.

Samples were analyzed in the SYKE laboratory (4 samples) and the laboratories of the Department of Disease Prevention and State Sanitary and Epidemiological Surveillance under the Ministry of Health of the Kyrgyz Republic (two samples), where the levels of supposed POPs were determined. The four samples were evaluated for the following POPs:

- Hexachloro-1,3-butadiene;
- Hexachlorobenzene;
- 2,4'-Dichlorobiphenyl;

- α -Hexachlorocyclohexane;
- γ -Hexachlorocyclohexane;
- 2,4',5-Trichlorobiphenyl;
- β -Hexachlorocyclohexane;
- oxy-Chlordane;
- γ -Chlordane, (trans-);
- 4,4'-DDE (Dichlorodiphenyldichloroethylene);
- 4,4'-DDD (Dichlorodiphenyldichloroethane);
- 4,4'-DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane).

The two samples were analyzed for the following POPs' level:

- 4,4'-DDT;
- 4,4'-DDD;
- 4,4'-DDE;
- α -Hexachlorocyclohexane;
- β -Hexachlorocyclohexane;
- γ -Hexachlorocyclohexane.

MONITORING RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary data on the lake condition status were taken from the National Plan on Implementation of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants by the Kyrgyz Republic approved by the Government Decree No. 371-r of July 3, 2006 [2]. Analysis of water samples, coastal soil and bottom sediments of the lake showed a focal character of pesticides' presence with the pollution focus located in the southern part of the coast. The levels of coastal water pollution with DDT and its decomposition products were observed along the south-west coast (0.55–5.92 $\mu\text{g/l}$), southeast coast (0–1.16 $\mu\text{g/l}$), and near the coast at the lake source (0–0.44 $\mu\text{g/l}$). The presence of DDT and its metabolites in the coastal soil and bottom soil had also a focal character. The maximum levels of pollution were found mainly in the bottom soil at a distance of 1 m from the coast (0.92–35.91 mg/kg).

In 2017, an approbation procedure of mechanisms for public participation in decision-making was carried out through the creation of a network of public monitoring and training representatives of environmental NGOs in sampling techniques using the example of Son-Kul Lake. Sampling at Son-Kul Lake by representatives was performed in August 2017 and then in July 2018.

Results for surface water analysis

The results of the analysis of water samples evaluating levels of three hazardous pesticides: α -hexachlorocyclohexane, β -hexachlorocyclohexane, and 2,2',5-trichlorobiphenyl are shown in Fig. 2. The obtained concentration values were compared with the known standards for the tested compounds.

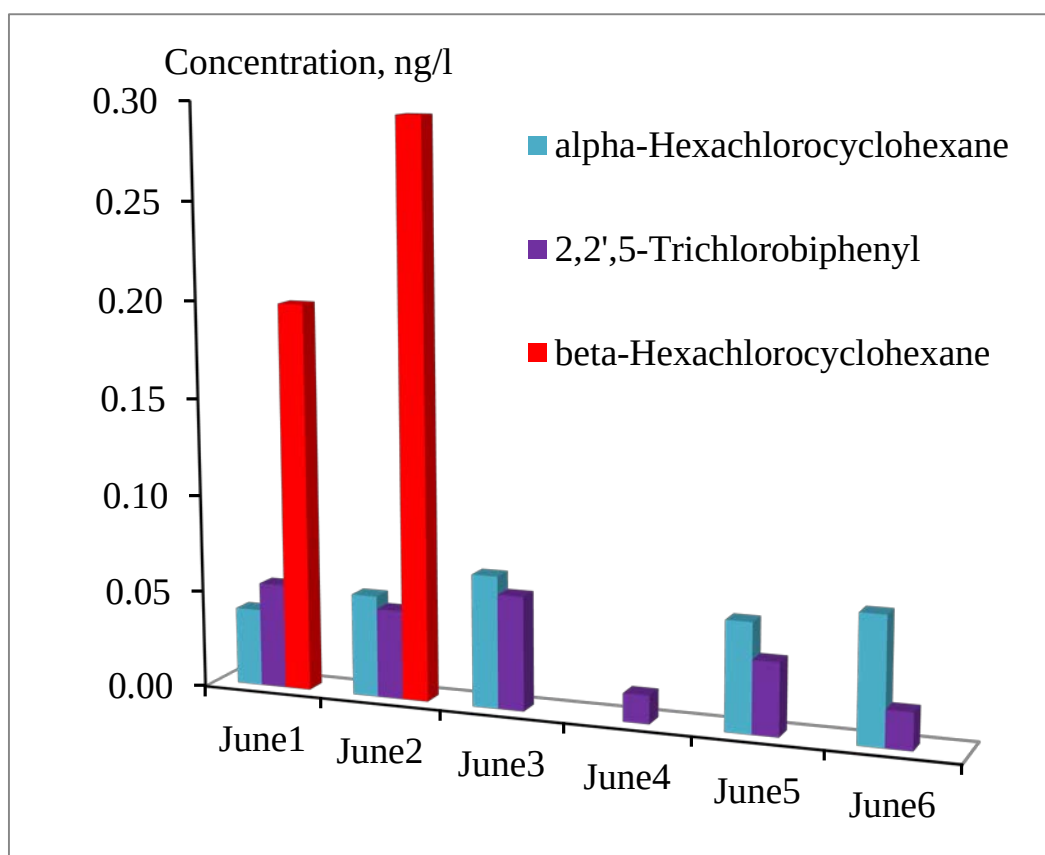


Figure 2. Analysis results for pesticide content in water samples obtained in the course of the lake monitoring in 2017.

It is noteworthy that in this study we considered and analyzed two types of maximum permissible concentrations (MPCs):

- MPC_w – maximum permissible concentration of a substance in the water of a reservoir intended for drinking and household water use (mg/l). This concentration is supposed to cause no direct or indirect effect on human organs throughout human life time, as well as on the health of subsequent generations, in addition, the value should not deteriorate the hygienic conditions of water use [6];
- MPC_{wf} – maximum permissible concentration of a substance in the water of the reservoir used for fishing purposes (mg/l). There are two types of established MPC_{wf} levels – the highest (first) category and the second category [7].

The threshold concentration of 2,2',5-trichlorobiphenyl, which changes the organoleptic properties of water, is 0.13 mg/l for water of water bodies of household drinking and cultural water use (MPC_w), while MPC_w for α/β -hexachlorocyclohexane in natural water is 0.004 mg/l (4.0 μ g/l) [6].

As can be seen from the figure 2, an exceeding of the MPC was not detected for 2,2',5-trichlorobiphenyl, the observed maximum value for this compound is 0.059 μ g/l. However, some water samples showed an exceeding of the MPC value for α/β -hexachlorocyclohexane. It should be noted that the standards discussed above are related to the drinking and household water use. But the regulatory documents of the Kyrgyz Republic contain requirements for **zero content** of DDT

and hexachlorocyclohexane for reservoirs intended for fishery use [8], which can be referred to Son-Kul Lake.

Thus, we have a paradoxical situation – the water of Son-Kul Lake is within the MPC levels for drinking purposes but exceeds the MPC levels for fishery purposes, since small amounts of POPs have been revealed in the lake water (See Fig. 2).

Results for analysis of bottom sediments

The results for analysis of samples of bottom sediments performed during the monitoring of 2017, are presented in Fig. 3.

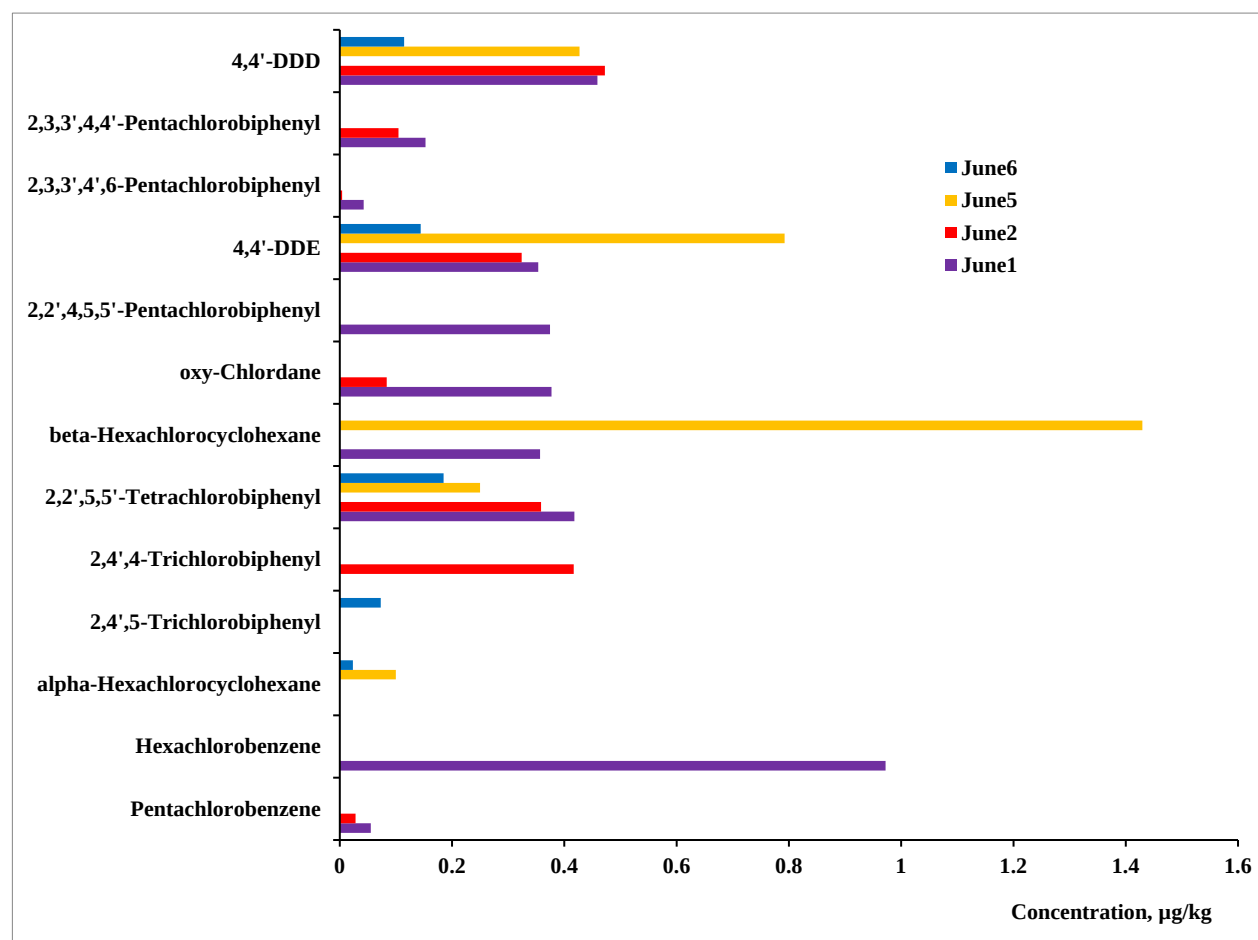


Figure 3. Pesticide level in bottom sediments samples obtained in the course of the lake monitoring in 2017.

It is worth mentioning that the maximum permissible concentrations of chemical compounds for bottom sediments of water bodies in the Kyrgyz Republic are not regulated. Therefore, we have taken as a basis for comparing the obtained data with the standard ones – the values of maximum permissible concentrations and approximate permissible concentrations of chemicals in soil, which were approved by the Government Decree No. 201 of April 11, 2016. The data are presented in Table 2.

The results of laboratory testing showed that the levels of the majority of the pesticides (hexachlorobenzene, pentachlorobiphenyls, tetrachlorobiphenyls, trichlorobiphenyls, β -hexachlorocyclohexane, DDT and its metabolites (total

amounts), γ -hexachlorocyclohexane (lindane), hexachlorocyclohexane (hexachlorane) did not exceed MPC values for soils when recalculating results in mg/kg. The test results for the remaining compounds cannot be compared with MPCs, since there are no approved standards for these compounds.

Table 2. Approximate permissible concentrations (APC) and maximum permissible concentrations (MPC) of pesticides in soil samples

No.	Name	APC (mg/kg) [9]	MPC (mg/kg) [10]
1	Hexachlorobenzene	0.08	0.03
2	Pentachlorobiphenyls	0.10	-
3	Tetrachlorobiphenyls	0.06	-
4	Trichlorobiphenyls	0.03	-
5	β -Hexachlorocyclohexane	-	0.1
6	DDT and metabolites (total amount)	0.1*	
7	γ -Hexachlorocyclohexane (lindane)	0.1*	
8	Hexachlorocyclohexane (hexachlorane)	0.1*	

* Approved by the Government Decree of the Kyrgyz Republic of April 11, 2016, No. 201

Additionally, one sample of bottom sediments was tested. The observed concentrations of six POPs (4,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, α -hexachlorocyclohexane, β -hexachlorocyclohexane, and γ -hexachlorocyclohexane) were below the detection limit of the analytical procedure used by the laboratory – 0.005 mg/kg. Thus, basing on these results, it is impossible to make a conclusion on the presence or absence of POPs in the sediment samples in the range from 0.0 μ g/kg to 5 μ g/kg.

It should be underlined that almost all the studied samples contained detectable amounts of POPs, at least in small quantities. To this end, we recommend conducting studies of Son-Kul Lake using a more dense sampling grid procedure.

The detection of POPs in the lake bottom sediments in August 2017 required a more detailed study of Son-Kul Lake, which was conducted in July 2018. The data obtained revealed a need to look for safer ways of lifting abandoned fishing nets from the lake bottom so as not to touch the horizons polluted with POPs residues. An action, showing one of the ways of cleaning the lake's bottom from the nets [12], was conducted by a public foundation "Pure Issyk Kul", a voluntary movement. This method is considered to be more time-consuming if compared to the other one when the bottom of the reservoir is firstly purged to clean old fishing nets. The method involves manual lifting the nets from the bottom by divers, thus ensuring the least degree of roiling of potentially contaminated sludge and therefore reducing the risk of water pollution. Professional divers of the voluntary movement have an extensive experience in cleaning the bottom of the Issyk-Kul lake from abandoned fishing nets.

Results for fish analysis

To assess the results of testing the POPs content in fish samples, we used the MPCs levels taken from the Technical Regulation on Safety of Fish and Fish Products of the Eurasian Economic Union (EAEU TR 040/2016) [11]. Among the list of the analyzed compounds, only (congeners of) polychlorinated biphenyls are regulated with MPC values for fish and fish products. PCBs are a group of POPs whose monitoring in the air, water and soil is mandatory in developed industrial countries due to their high environmental and public health risks.

The Technical Regulation provides an MPC value for PCBs in all types of fish products of no more than 2 mg/kg. The analysis results showed that the observed concentrations for two types of PCBs (2,4'-dichlorobiphenyl and 2,4',5-trichlorobiphenyl) in all fish samples did not exceed the established MPC level, even for combined results, with the values varied in the range from 0.069 to 0.227 mg/kg.

When analyzing the results for the remaining chemicals, it can be concluded that the concentrations of other POPs, including DDT and its metabolites, are in the range from 9.18 to 9.6 µg/kg, which is significantly lower than their levels in the control sample. At the same time, laboratory assistants performing the analysis noted that the fish samples had small size while in their opinion the concentration of POPs in the larger fish samples would be higher.

The results of the analyzes performed in the mentioned domestic laboratory for two fish samples also showed that the concentration of POPs (4,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, α -, β -, and γ -hexachlorocyclohexane) in fish samples were below the detection limit of the method used by the laboratory – 0.005 mg/kg (5 µg/kg), so, basing on these results, it was impossible to register the presence or absence of concentrations of POPs in samples ranging from 0.0 µg/kg to 5 µg/kg. The results of these analyses are also can't be compared with the standards, since the MPCs for these compounds in fish products have not been approved.

The obtained results make it possible to conclude that the fish samples collected from Son-Kul Lake do not contain any harmful concentrations of POPs. Concurrently, it should be remembered that the analysis of water samples showed an excess of MPCs for DDT and hexachlorocyclohexane reservoirs for fishery use as shown above.

CONCLUSION

Analysis of monitoring data on the ecological status of Son-Kul Lake, conducted in 2017, showed that the concentrations of POPs found in sediment samples were within the MPC limit values established for soil, while the levels in fish samples complied with the requirements of the Technical Regulation on Safety of Fish and Fish Products of the Eurasian Economic Union (EAEU TR 040/2016).

However, the testing of lake water samples showed an exceeding of the MPCs for DDT and hexachlorocyclohexane for waters of fishery use.

In general, the data obtained revealed the need to look for the safest ways to raise fishing nets from the bottom of the lake, so as not to affect the horizons polluted by POPs residues.

It can therefore be concluded that the preliminary studies conducted in 2017–2018 require the development of a state monitoring program for Son-Kul Lake and performing continuous monitoring of POPs levels.

In addition, in order to ensure safety for the life and health of the population, it is necessary to resume the moratorium on fishing at Son-Kul Lake, since the Law of the Kyrgyz Republic of August 4, 2008, No. 191 “On prohibition of catching, transportation, acquisition, sale and export of especially valuable endemic species of fish inhabiting the lakes Issyk-Kul and Son-Kul” is terminated in accordance with the Law of the Kyrgyz Republic of May 24, 2017, No. 88.

After reexamining the lake condition and obtaining summarized data on the presence of POPs in sediments and fish, it is planned to prepare an analytical note for the Government of the Kyrgyz Republic with recommendations for further Government actions related to cleaning the lake and subsequent using the reservoir for fisheries.

References:

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx> (accessed 20.04.2019).
2. National Plan on Implementation of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants by the Kyrgyz Republic. Approved by Decree of the Government of the Kyrgyz Republic of July 3, 2006, No. 371-r [in Russian].
3. <http://eco-expertise.org/> (accessed 05.02.2019).
4. <http://sk.kgz-water.kg/ru/> (accessed 05.02.2019).
5. <http://eco-expertise.org/wp-content/uploads/2009/06/posobie.pdf> (accessed 05.02.2019).
6. Hygienic Standard “Maximum permissible concentrations of chemicals in the water of water bodies of drinking and household water use”. Annex 16 of the Government Decree of the Kyrgyz Republic of April 11, 2016, No. 201 [in Russian].
7. Hygienic Standard “Maximum permissible concentrations of chemicals in the water of water bodies of drinking and household water use”. Annex 20 of the Government Decree of the Kyrgyz Republic of April 11, 2016, No. 201 [in Russian].
8. Annex 2 of the Rules for Protection of Surface Waters of the Kyrgyz Republic “Maximum permissible concentrations of regulated substances in water of water bodies used for fishery use”. Approved by the Decree of the Government of the Kyrgyz Republic of March 14, 2016, No. 128 (Amended on December 15, 2017, No. 813) [in Russian].
9. Hygienic Standard “Maximum permissible concentrations and approximate permissible concentrations of chemicals in soils”. Annex 21 of the Government Decree of the Kyrgyz Republic of April 11, 2016, No. 201 [in Russian].
10. On approving Hygienic Standard 1.2.3539-18 “Hygienic Standard of pesticide levels in environmental objects (List)”. Decree of the Government of the Russian Federation of May 22, 2018, No. 33 [in Russian].
11. Technical Regulation on Safety of Fish and Fish Products of the Eurasian Economic Union (EAEU TR 040/2016).
12. <https://youtu.be/mPH9z9F3Kgs> (accessed 05.02.2019).

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ: КОНТРОЛЬ И НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА

О. И. Лаврухина

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Федеральный центр охраны здоровья животных» (ФГБУ «ВНИИЗЖ»), г. Владимир, Россия, e-mail: hamsster@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

Аннотация – Одним из важных направлений обеспечения химической безопасности продуктов питания является контроль остаточного содержания пестицидов в сельскохозяйственной продукции. Обобщена информация по современным методам химико-аналитического контроля пестицидов в пищевом сырье и готовых продуктах питания. Проанализированы нормативные и методические особенности мониторинга остаточных содержаний пестицидов в сырье и продукции животного происхождения. Выявлены несоответствия в нормативной документации стран, лидирующих в производстве и импортировании животноводческой продукции, касающиеся максимально допустимых уровней остаточного содержания пестицидов, а также частоты обнаружения пестицидов в продуктах питания. Показана необходимость нового риск-ориентированного подхода, предполагающего учет всех возможных путей попадания токсических веществ в пищевую продукцию, ретроспективный анализ результатов мониторинга, выбор приоритетных показателей, подлежащих обязательному контролю, проведение скрининговых и поисковых исследований, внедрения в лабораторную практику эффективных, чувствительных и селективных методик анализа с использованием простых и доступных методов подготовки проб.

Ключевые слова: пестициды, контроль, пищевые продукты и сырье, продукция животноводства, методы определения пестицидов, нормирование.

CHEMICAL SAFETY OF FOOD PRODUCTS: CONTROL AND REGULATION OF PESTICIDE CONTENT IN LIVESTOCK PRODUCTION

O. I. Lavrukina

Federal Governmental Budgetary Institution "Federal Centre for Animal Health" (FGBI "ARRIAH"), Vladimir, Russia, e-mail: hamsster@mail.ru

Received April 15, 2019

Abstract – Monitoring residual content of pesticides in agricultural production is known to be one of the most important current trends in ensuring chemical safety of food products. The paper summarizes information on modern methods of chemical analytical control of pesticides in food raw materials and finished food products. Regulatory and methodological aspects of monitoring residual pesticides in raw materials and products of animal origin are analyzed. A series of discrepancies is identified between regulatory documentation of countries leading in production and import of livestock production, regarding maximum permissible levels of residual pesticides, as well as frequency of pesticide detection in food. The necessity of a new risk-based approach is highlighted, the one which would take into account all possible ways of introducing toxic substances into food products, retrospective analysis of monitoring results, selection of priority indicators for mandatory control, screening and prospect research, and implementation of effective, sensitive and selective analytical methods with simple and accessible sample preparation technique into routine laboratory procedures.

Keywords: pesticides, control, food products and raw materials, livestock production, methods of pesticide determination, regulatory documentation.

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенная нагрузка на окружающую среду вследствие интенсивного развития промышленности и химизации сельского хозяйства непрерывно растет, что влечет за собой и рост уровня загрязнения продукции животноводства токсикантами различного происхождения. Это происходит из-за нарушения процедур получения сырья и производства пищевой продукции [1]. Проверка соблюдения надлежащей производственной практики возможна посредством мониторинга остаточных содержаний токсикантов в сырье и готовой продукции. Однако, как показано в работе [2], существующий подход к организации лабораторных исследований в рамках сопровождения надзорных мероприятий не позволяет в полной мере реализовывать стратегию обеспечения пищевой безопасности: несмотря на большое количество проводимых исследований, процент выявляемых нарушений обязательных требований сохраняется на низком уровне, при этом остаются без внимания многие показатели, характеризующие безопасность продукции и сырья.

Задача определения запрещенных, ненормируемых и новых потенциально опасных соединений и их метаболитов в продукции животноводства с появлением современного поколения пестицидов зачастую сводится к поиску «иголки в стоге сена», так как эти соединения сложно идентифицировать. Основой ее решения является внедрение в лабораторную практику современных высокочувствительных аналитических методов. Для растительной продукции и сырья вопрос контроля в них пестицидов является достаточно проработанным: предложено большое количество методик (ввиду простоты подготовки проб для исследований), а нормативные значения максимально допустимого уровня (МДУ) строго регламентированы [3]. С пищевыми продуктами животного происхождения сложилась иная ситуация, требующая решения проблем контроля и нормирования содержания в них пестицидов.

Согласно литературным данным, в этой области непрерывно разрабатываются различные методы химико-аналитического контроля – при этом для определения пестицидов в продуктах животноводства чаще всего используют жидкостную (ЖХ), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) и ультра ВЭЖХ (УВЭЖХ), а также газовую хроматографию (ГХ) с применением масс-спектрометрических детекторов различных классов [3–6]. Особую значимость приобретают высокоэффективные скрининговые методы химического анализа, такие как ВЭЖХ-МС/МС с пробоподготовкой QuEChERS и дополнительной очисткой экстрактов методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, позволяющие проводить в рамках одного анализа одновременное определение большого количества загрязнителей (порядка 400 соединений), их метаболитов и продуктов деградации.

Управление пищевой безопасностью осуществляется по международным стандартам, что обусловлено стремлением стран участвовать в международных торговых отношениях. Требования к безопасности пищевых продуктов предъявляются не только потребителями, но и государственными органами, и международными организациями. Единство в этом вопросе достигается

внедрением международных стандартов. Для обеспечения безопасности продуктов питания в каждой стране, участвующей в международной торговле, предусмотрена система мониторинга безопасности пищевой продукции и сырья. Здесь важный момент – сужение области поиска при проведении рутинных исследований. Это возможно при учете частоты обнаружения химических контаминантов, их метаболитов и продуктов деградации на основе официальных данных.

Основным инструментом определения приоритетных загрязнителей в пищевых продуктах и установления соответствия их содержания гигиеническим нормативам в рамках мониторинга является лабораторный контроль. Схемой мониторинга определены основные показатели безопасности продуктов питания и сырья для их производства. В работе [2] предложен принципиально новый алгоритм лабораторных исследований в рамках сопровождения контрольно-надзорных мероприятий, основанный на внедрении риск-ориентированного подхода. Он включает в себя ретроспективный анализ результатов мониторинга, выбор приоритетных показателей, подлежащих обязательному контролю, и проведение скрининговых и поисковых исследований.

Кроме запланированных исследований остаточных содержаний пестицидов в импортируемой продукции, необходимы дополнительные, основанные на анализе соответствия нормативной документации по максимально допустимым уровням зарегистрированных, а также не зарегистрированных в Российской Федерации препаратов, с учетом частоты их обнаружения. Несоответствие и/или отсутствие регламентированных значений максимально допустимых уровней остаточного содержания токсикантов дает возможность недобросовестным производителям поставлять продукцию, представляющую угрозу здоровью потребителей. При этом максимально допустимые уровни остаточных содержаний должны учитывать все возможные пути попадания химических контаминантов с пищевой продукцией, так как каждая из стадий технологического цикла производства пищевой продукции потенциально может обернуться дополнительным риском ее загрязнения.

Цель данной работы заключалась в поиске нового подхода к проведению мониторинга остаточных содержаний пестицидов в продукции животноводства, в основе которого лежит выявление потенциальных токсикантов на основании анализа нормативной документации, частоты обнаружения химических контаминантов и результатов предварительных скрининговых исследований, который позволит усовершенствовать систему обеспечения пищевой безопасности.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПЕСТИЦИДАМИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ И СЫРЬЯ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Согласно принципам анализа риска, производитель пищевой продукции осуществляет входной контроль сырья в критических контрольных точках производства, который подразумевает определение органолептических показателей, качества упаковки, маркировки, весовых характеристик, наличия

необходимой сопроводительной документации. Безопасность сырья должна быть обеспечена его производителем и контролируется в Российской Федерации системой государственного надзора. При этом большое внимание уделяется определению и нормированию пестицидов и ветеринарных препаратов, а также их метаболитов, природных токсинов и токсичных химических элементов, а также диоксинов и полихлорированных бифенилов. Однако скорость появления агрохимикатов нового поколения настолько высока, что зачастую становится крайне сложным определение их остаточных содержаний в продукции животноводства – стандартизованные методы и подходы просто не успевают за темпами химизации сельскохозяйственной отрасли.

Пестициды попадают в готовую пищевую продукцию, в первую очередь, с сырьем. Они повсеместно используются в аграрном секторе для борьбы с вредителями сельскохозяйственной продукции – сорняками (гербициды), насекомыми-вредителями (инсектициды), патогенными микроорганизмами (фунгициды), вредными теплокровными животными (зооциды). Это очень обширный класс ядохимикатов, включающий в себя также некоторые антибиотики, ингибиторы роста, консерванты и стерилизаторы. С химико-аналитической точки зрения удобнее пользоваться классификацией пестицидов по химическому составу, согласно которой, пестициды подразделяют на неорганические и органические (хлорорганические (ХОП), фосфорорганические (ФОП), металлоорганические и алкалоиды). Благодаря такому подходу появляется возможность разработки селективных методик одновременного многокомпонентного анализа сырья для производства пищевой продукции.

В настоящее время в мире известно более 1312 действующих веществ, применяемых в качестве пестицидов. Из них альдрин, дильдрин, эндрин, мирекс, хлордан, гептахлор, гексахлорбензол, ДДТ, токсафен относятся к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ) и запрещены к использованию в развитых странах с 2004 года Стокгольмской конвенцией, за исключением некоторых оговоренных случаев (например, если на данный момент не существует эффективной замены данному соединению, в частности, для борьбы с переносчиками малярии). В 2009 году список запрещенных СОЗ дополнили альфа- и бета-изомеры гексахлорциклогексана, хлордекан, линдан, пентахлорбензол [7].

Однако сложность контроля пестицидов связана не только с их огромным количеством и разнообразием, поскольку современные аналитические методы позволяют проводить одновременный многокомпонентный анализ сложных матриц. Дополнительное препятствие – несоответствие государственных реестров препаратов, зарегистрированных в разных странах, использование их различных форм даже в региональных масштабах и непрерывный процесс появления новых действующих веществ. Поэтому проблема обеспечения пищевой безопасности в случае загрязнения продукции и сырья пестицидами не только не находит до сих пор конечного решения, но и становится все более актуальной. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) совместно с

продовольственной и сельскохозяйственной организацией (FAO – Food Agricultural Organization – Продовольственная и сельскохозяйственная организация объединенных наций) ежегодно проводит экспертную оценку исследований генотоксичности пестицидов и их остаточного содержания в продуктах питания и окружающей среде с привлечением ведущих специалистов в области здравоохранения и медицины, сельского хозяйства, аналитической химии и др., по результатам которой формируется научный отчет [8].

Министерство сельского хозяйства США (USDA) разработало программу контроля, которая представляет собой поисковую базу данных по содержанию остаточных количеств пестицидов в различных пищевых продуктах и сырье для их производства (PDP – Pesticide Data Program). Анализ обнаружений пестицидов в продукции животноводства на основе данных PDP за 2011–2017 гг. [9] показал, что наиболее часто обнаруживают (частота обнаружений более 1%): в сливочном масле – ДДЕ - дихлордифенилхлорэтилен (72,7%), новалурон (37,2%), транс- и цис-изомеры перметрина (27,8 и 26,3%), бифентрин (20,3%), цигалотрин (20,0%), спиносад (3,6%), пиперонил бутоксид (2,3%), и пропаргит (1,3%); в молоке – флубендиамид (2,1%); в лососе – ДДТ (1,3%); в яйцах – пиперонил бутоксид – (1,5%), в меде – 2,4-диметилфенил-формамид (75,6%) и тимол (13,7%). Программа контроля осуществлена с использованием данных, полученных аккредитованными лабораториями, непрерывно подтверждающими свою компетентность. Количество исследованных проб масла, молока, лосося, яиц и меда составило: 1548, 2162, 706, 665 и 315, соответственно.

В настоящее время в Российской Федерации объем исследований по показателям качества и безопасности учитывает в первую очередь объемы производства того или иного вида пищевой продукции/сырья. Принимая во внимание частоту обнаружения пестицидов, при планировании мониторинга можно уменьшить объем рутинных исследований в лабораториях, но при этом в полной мере реализовать стратегию обеспечения пищевой безопасности.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА

В современных условиях наблюдается быстрое развитие аналитических методов контроля продукции пищевого назначения. В разных странах научные коллективы и отдельные исследователи занимаются разработкой методик многокомпонентного анализа пищевой продукции, которые позволяют определять одновременно от десятка до нескольких сотен токсикантов, включая пестициды, в рамках одного аналитического цикла. Однако технический регламент ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» регламентирует перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента. Согласно этому документу, для определения остаточных содержаний пестицидов могут быть преимущественно использованы методы газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ). Метод ТСХ является одним из

старейших в анализе пестицидов, однако следует отметить, что в последнее время он не находит широкого распространения при проведении рутинных исследований в области обеспечения пищевой безопасности за рубежом, ввиду его высокой трудоемкости, недостаточной чувствительности и селективности. Тем не менее, благодаря использованию современных подходов к пробоподготовке и детектированию, ТСХ продолжает развиваться и использоваться в специфичных областях, таких как характеристика натуральных и синтетических пестицидов, исследование их метаболизма, деградации, подвижности в почвах и липофильности [10].

Что касается современных активно развивающихся методов для определения пестицидов, то среди них чаще всего применяются и считаются наиболее подходящими для анализа пищевых продуктов комбинации следующих методов: ЖХ- и ВЭЖХ-МС/МС [4, 11–14], ВЭЖХ-МС-ВП [15, 16], ГХ-МС [17–24], и ГХ-МС/МС [21, 25–28], причем довольно часто эти методы применяют, сочетая их с так называемой процедурой пробоподготовки QuEChERS (англ. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный и безопасный). В настоящее время предложены простые варианты пробоподготовки молока, мяса, жира, яиц, печени, почек, кормов и зерна с использованием экстракции ацетонитрилом и гексаном. QuEChERS зарекомендовал себя как наиболее эффективный метод подготовки проб. Дополнительная очистка экстрактов методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) позволяет значительно сократить количества органических растворителей по сравнению с классическими методами экстракции и одновременно, в рамках одного анализа, определять большое количество компонентов пробы, в том числе пестициды.

Рассматривая простые и экспрессные методы, следует обратить внимание на определение пестицидов методом термо-десорбционной масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем (ТД-МС) [29], а также Рамановской спектроскопией (РС) [30, 31]. Однако на данный момент их использование ограничивается анализом овощей и фруктов, так как известно, что большинство пестицидов локализуется на поверхности плодов.

В целом, анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени разработано и предложено большое количество методов определения пестицидов в пищевой продукции, однако большинство из них пригодно только для простых матриц, в том числе овощей и фруктов. Подчеркнем, что в отличие от анализа растительной продукции, определение пестицидов в продукции животного происхождения предполагает сложную подготовку проб, с использованием значительного объема токсичных растворителей, что ведет к удлинению и усложнению процесса анализа.

В конечном счете можно сделать вывод, что на сегодня самыми эффективными, чувствительными и перспективными методами определения пестицидов в продукции животноводства, как правило, являются ГХ-МС/МС и ВЭЖХ-МС-ВП с пробоподготовкой QuEChERS. Ожидается, что дальнейшее внедрение этих методов в рутинную лабораторную практику даст возможность в рамках одного анализа проводить определение большого количества

токсикантов. При этом очень важно проводить предварительный скрининг проб сельскохозяйственного сырья и конечной пищевой продукции, что позволит составить перечень наиболее часто обнаруживаемых пестицидов, в том числе не нормируемых законодательно, а затем в рамках подтверждающего анализа установить их точное содержание в соответствии с международными рекомендациями.

НОРМИРОВАНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

На территории Российской Федерации и Таможенного союза основным действующим нормативным документом является ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», согласно которому в мясе и мясной продукции нормируются только гексахлорциклогексан (ГХЦГ и его изомеры) и ДДТ (и его метаболиты), в продукции из пресноводной рыбы, кроме того, не допускается 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота), в зерне список нормируемых соединений дополняют гексахлорбензол и ртутьорганические пестициды [32].

Более строгие требования предъявляются к сырью для производства детского питания. Приложение № 10 к ТР ТС 021/2011 регламентирует запрет на использование при производстве продовольственного сырья, предназначенного для производства пищевой продукции детского питания, следующих пестицидов (с учетом продуктов распада): дисульфотон (дисульфотон, сульфоксид дисульфотона и сульфон дисульфотона, выраженный по дисульфотону); фенсульфотон (фенсульфотон, его кислородный аналог и их сульфоны, выраженные по фенсульфотону (т.е. с учетом токсичности последнего); фентин, выраженный по трифенилтин-катиону; галоксифоп (галоксифоп, его соли и эфиры, включая конъюгаты, выраженные по галоксифопу); гептахлор и транс-гептахлора эпоксид, выраженный по гептахлору; гексахлорбензол; нитрофен; омэтоат; тербуфос (тербуфос, его сульфоксид и сульфон, выраженный по тербуфосу); альдрин и дильдрин; андрин [32].

Гигиенические нормативы 1.2.3539-18 нормируют МДУ, в том числе временные, для 603 пестицидов в объектах окружающей среды, в том числе и в пищевой продукции [33]. Основной принцип регламентирования остаточных количеств действующих веществ пестицидов, зарегистрированных в Российской Федерации, как и в других странах мира – «суммарное количество действующего вещества пестицида (и продуктов его трансформации), которое может поступать в организм из разных сред, не должно превышать допустимую суточную дозу (далее – ДСД) для человека».

В Европейском Союзе вопрос о регулировании загрязнителей в пищевой продукции в настоящее время является наиболее проработанным, вследствие свободного товарооборота. Регламент (ЕС) № 178/2002 устанавливает общие принципы и требования пищевого законодательства и учреждает EFSA (European Food Safety Authority – Европейское Управление по безопасности пищевых продуктов) в качестве независимого консультационного органа по вопросам возможных рисков, связанных с продовольствием, включая здоровье

животных и защиту растений. Агентство занимается поиском и анализом научно-технических данных и готовит научные заключения по вопросам безопасности продовольствия и кормов, поощряет разработку эффективных методов оценки рисков, содействует в урегулировании кризисов и обеспечивает общественность доступной, надежной и объективной информацией, связанной с пищевой безопасностью. Для оперативного обмена информацией по возникающим угрозам здоровью населения создана сеть RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed – система быстрого оповещения для пищевых продуктов и кормов). Как только у участника сети появляется любая информация о существовании серьезного риска для здоровья людей, связанного с пищевыми продуктами или кормами, эта информация немедленно сообщается Комиссии через RASFF, далее Комиссия посредством сети оповещает остальных ее участников.

Необходимо также отметить, что пищевое законодательство предусматривает в рамках официального контроля использование методов отбора и анализа проб, соответствующих правилам Европейского сообщества, а если их не существует, то международным правилам и протоколам.

Агентство по охране окружающей среды (EPA) и FDA США создали глобальную онлайн базу данных МДУ пестицидов и ветпрепаратов (Global MRL Database [34]). В связи с тем, что международные правила и МДУ часто меняются, база непрерывно обновляется, однако в нее не включены запрещенные к использованию препараты.

Согласно проведенному анализу официальных данных, установлены существенные расхождения в номенклатуре нормируемых пестицидов в Китае, странах ЕС, США, Бразилии и Российской Федерации (т.е. странах, лидирующих в производстве продукции животноводства по данным Министерства сельского хозяйства США за 2016-2017 гг.) (табл. 1).

Таблица 1. Нормирование остаточного содержания пестицидов

Страна	Количество нормируемых пестицидов	Регламентирующие документы/Официальная база данных
Китай	417	Национальный стандарт безопасности пищевых продуктов – Максимальные уровни остатков пестицидов в пищевых продуктах (GB 2763-2016)/Нет единой БД
ЕС	500	Регламент ЕС по максимальным уровням остатков пестицидов в пищевых продуктах и кормах растительного и животного происхождения (Regulation (EC) No 396/2005)/EU – Pesticide database: http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/
США	398	Закон о пищевых продуктах и лекарствах/ Global MRL Database: https://www.globalmrl.com/

Бразилия	450	«Monografias de Agrotóxicos» /ANVISTA: http://portal.anvisa.gov.br/
Российская Федерация	603	ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции», ТР ТС 034/2013 «О безопасности мяса и мясной продукции», ГН 1.2.3539-18 Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)/Нет единой БД

Анализ нормативной документации Российской Федерации, касающейся наиболее часто обнаруживаемых на основании данных РДР пестицидов в продукции животноводства, показал, что в РФ нормативные значения МДУ установлены только для ДДЕ в сливочном масле и ДДТ в лососе (0,2 и 2,0 мг/кг, соответственно). Данная ситуация создает дополнительную угрозу здоровью потребителей при импорте сельскохозяйственной продукции и сырья, так как при отсутствии регламентированных значений МДУ токсикантов нет возможности контролировать их остаточное содержание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературных данных и нормативной документации показывает необходимость совершенствования нормативной и методической базы при проведении мониторинга остаточного содержания пестицидов в пищевой продукции животного происхождения. Необходим новый, риск-ориентированный подход к проведению мониторинга сельскохозяйственной продукции по показателям безопасности. Этот подход должен учитывать частоту обнаружения пестицидов в продуктах питания и сырье (в том числе по результатам, полученным с использованием современных скрининговых методов), несоответствия в значениях их МДУ для стран, лидирующих в производстве и импортировании продукции животноводства, а также возможность проведения исследований валидированными методами вне существующей базы нормативной документации (на основе анализа данных из международных и отечественных рецензируемых изданий). Все это позволит усовершенствовать систему обеспечения безопасности пищевой продукции и сырья в Российской Федерации – сохранить ее эффективность при уменьшении затрат на проведение рутинных исследований.

Список литературы:

1. Methods of Analysis of Food Components and Additives. 2nd edition. Ed. Semih Otles. CRC Press, 2016. 534 p.
2. Май И.В., Нукифорова Н.В. // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 2. С. 205.
3. Masia A., Suarez-Varela M. M., Llopis-Gonzalez A., Pico Y. // Analytica Chimica Acta. 2016. V. 936. P. 40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.023>.

4. Choi S., Kim S., Shin J. Y., Kim M. K., Kim J. // Food Chem. 2015. V. 173. P. 1236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.143>.
5. Kiljanek T., Niewiadowska A., Semeniuk S. et al. // Journal of Chromatography A. 2016. V. 1435. P. 100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.045>.
6. Shamsipur M., Yazdanfar N., Ghambarian M. // Food Chemistry. 2016. V. 204. P. 289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.090>.
7. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Стокгольм, Швеция, 2001. (Доп. 2017 г.).
8. FAO and WHO. 2019. Pesticide residues in food 2018 – Report 2018 – Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. FAO Plant Production and Protection Paper no. 234. Rome. 668 p.
9. <https://apps.ams.usda.gov/pdp> (дата обращения: 25.03.19).
10. Sherma J. // J. Environ. Sci. Health. B. 2015. V. 50. No. 5. P. 301. DOI: <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1000163>.
11. Piatkowska M., Jedziniak P., Zmudzki J. // Anal. Meth. 2014. No. 6. P. 3034. DOI: 10.1039/C3AY42025F.
12. Hildmann F., Gottert C., Frenzel T., Kempe G., Speer K. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1403. P. 1. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.024.
13. Oliveira F.A.S., Madureira F.D., Lopes R.P. et al. // Quim. Nova. 2014. V. 37. No. 10. P. 1699. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140264>.
14. Paradis D., Bérail G., Bonmatin J.-M., Belzunces L.P. // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 406. No. 2. P. 621. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7483-z>.
15. Yang P., Chang J.S., Wong J.W. et al. // J. Agric. Food Chem. 2015. V. 63. No. 21. P. 5169. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf505168v>.
16. Амелин В.Г., Андоралов А.М., Волкова Н.М. и др. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 189. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.010.
17. Vukovic G., Shtereva D., Bursic V., Mladenova, R., Lazic, S. // LWT – Food Sci. Tech. 2012. V. 49. No. 2. P. 312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.07.021>.
18. Molina-Ruiz J.M., Cieslik E., Cieslik I., Walkowska I. // Food Anal. Meth. 2015. V. 8. No. 4. P. 898. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9966-8>.
19. Chung Stephen W.C., Chen Benedict L.S. // Chromatographia. 2015. V. 78. No. 7. P. 565. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2846-6>.
20. Surma M.K., Sadowska-Rociek A.B., Cieřlik E.J. // Food Anal. Meth. 2014. V. 7. No. 2. P. 366. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9635-3>.
21. Bargańska Ź., Olkowska E., Dymerski T., Namieřnik J. // J. Bioprocess Biotech. 2014. V. 4. No. 7. P. 1. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9821.1000182>.
22. Besil N., Uclés S., Mezcúa M., Heinzen H., Fernández-Alba A.R. // Anal. Bioanal. Chem. 2015. V. 407. No. 21. P. 6327. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8514-8>.
23. Amendola G., Pelosi P., Barbini D.A. // J. Environ. Sci. Health. B. 2015. V. 50. No. 2. P. 109. DOI: <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.975607>.
24. Martinez-Dominguez G., Romero-Gonzalez R., Garrido-Frenich A. // Anal. Meth. 2014. No. 6. P. 5376. DOI: 10.1039/C3AY42048E.
25. Bargańska Ź., Ślebioda M., Namieřnik J. // J. Chromatogr. Sep. Tech. 2015. V. 6. No. 5. P. 1. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7064.S6-002>.
26. Zheng G., Han C., Y. Liu et al. // J. Dairy Sci. 2014. V. 97. No. 10. P. 6016. DOI: <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8192>.
27. Dell'Oro D., Casamassima F., Gesualdo G. et al. // Int. J. Food Sci. Tech. 2014. V. 49. No. 5. P. 1391. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12441>.
28. Li R., He L., Zhou T. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 6. No. 12. P. 2899. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7717-8>.
29. Shiea C., Huang Y.-L., Liu D.-L. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. V. 29. No. 2. P. 163. DOI: <https://doi.org/10.1002/rcm.7086>.

30. *Nguyen T.H.D., Zhang Z., Mustapha A., Li H., Lin M.* // J. Agric. Food Chem. 2014. V. 62. No. 43. P. 10445. DOI: 10.1021/jf5036417.
31. *Wijaya W., Pang S., Labuza T.P., He L.* // J. Food Sci. 2014. V. 79. No. 4. P. 743. DOI: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12391>.
32. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года № 880. С изм. от 10 июня 2014 г.
33. ГН 1.2.3539-18 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)». Постановление от 10 мая 2018 года № 33.
34. <https://www.globalmrl.com/> (дата обращения: 25.03.19).

References:

1. *Methods of Analysis of Food Components and Additives*. 2nd edition. Ed. Semih Otles. CRC Press, 2016. 534 p.
2. *Mai I.V., Nikiforova N.V.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and Sanitation]. 2019. V. 98. No. 2. P. 205 [in Russian].
3. *Masia A., Suarez-Varela M. M., Llopis-Gonzalez A., Pico Y.* // *Analytica Chimica Acta*. 2016. V. 936. P. 40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.023>.
4. *Choi S., Kim S., Shin J. Y., Kim M. K., Kim J.* // *Food Chem.* 2015. V. 173. P. 1236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.143>.
5. *Kiljanek T., Niewiadowska A., Semeniuk S. et al.* // *Journal of Chromatography A*. 2016. V. 1435. P. 100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.045>.
6. *Shamsipur M., Yazdanfar N., Ghambarian M.* // *Food Chemistry*. 2016. V. 204. P. 289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.090>.
7. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Text and Annexes (revised in 2017). <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx> (accessed 25.03.19).
8. FAO and WHO. 2019. Pesticide residues in food 2018 – Report 2018 – Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. FAO Plant Production and Protection Paper no. 234. Rome. 668 p.
9. <https://apps.ams.usda.gov/pdp> (accessed: 25.03.19).
10. *Sherma J.* // *J. Environ. Sci. Health. B*. 2015. V. 50. No. 5. P. 301. DOI: <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1000163>.
11. *Piatkowska M., Jedziniak P., Zmudzki J.* // *Anal. Meth.* 2014. No. 6. P. 3034. DOI: 10.1039/C3AY42025F.
12. *Hildmann F., Gotttert C., Frenzel T., Kempe G., Speer K.* // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1403. P. 1. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.024.
13. *Oliveira F.A.S., Madureira F.D., Lopes R.P. et al.* // *Quim. Nova*. 2014. V. 37. No. 10. P. 1699. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140264>.
14. *Paradis D., Bérail G., Bonmatin J.-M., Belzunces L.P.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. No. 2. P. 621. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7483-z>.
15. *Yang P., Chang J.S., Wong J.W. et al.* // *J. Agric. Food Chem.* 2015. V. 63. No. 21. P. 5169. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf505168v>.
16. *Amelin V.G., Andoralov A.M., Volkova N.M. et al.* // *Analitika i kontrol'* [Analytics and control]. 2015. V. 19. No. 2. P. 189 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.010.
17. *Vukovic G., Shtereva D., Bursic V., Mladenova, R. Lazic S.* // *LWT – Food Sci. Tech.* 2012. V. 49. No. 2. P. 312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.07.021>.
18. *Molina-Ruiz J.M., Cieslik E., Cieslik I., Walkowska I.* // *Food Anal. Meth.* 2015. V. 8. No. 4. P. 898. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9966-8>.
19. *Chung Stephen W.C., Chen Benedict L.S.* // *Chromatographia*. 2015. V. 78. No. 7. P. 565. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2846-6>.

20. Surma M.K., Sadowska-Rociek A.B., Cieřlik E.J. // Food Anal. Meth. 2014. V. 7. No. 2. P. 366. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9635-3>.
21. Bargańska Ź., Olkowska E., Dymerski T., Namieřnik J. // J. Bioprocess Biotech. 2014. V. 4. No. 7. P. 1. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9821.1000182>.
22. Besil N., Uclės S., Mezcúa M., Heinzen H., Fernández-Alba A.R. // Anal. Bioanal. Chem. 2015. V. 407. No. 21. P. 6327. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8514-8>.
23. Amendola G., Pelosi P., Barbini D.A. // J. Environ. Sci. Health. B. 2015. V. 50. No. 2. P. 109. DOI: <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.975607>.
24. Martinez-Dominguez G., Romero-Gonzalez R., Garrido-Frenich A. // Anal. Meth. 2014. No. 6. P. 5376. DOI: 10.1039/C3AY42048E.
25. Bargańska Ź., Ślebioda M., Namieřnik J. // J. Chromatogr. Sep. Tech. 2015. V. 6. No. 5. P. 1. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7064.S6-002>.
26. Zheng G., Han C., Y. Liu et al. // J. Dairy Sci. 2014. V. 97. No. 10. P. 6016. DOI: <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8192>.
27. Dell’Oro D., Casamassima F., Gesualdo G. et al. // Int. J. Food Sci. Tech. 2014. V. 49. No. 5. P. 1391. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12441>.
28. Li R., He L., Zhou T. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 6. No. 12. P. 2899. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7717-8>.
29. Shiea C., Huang Y.-L., Liu D.-L. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. V. 29. No. 2. P. 163. DOI: <https://doi.org/10.1002/rcm.7086>.
30. Nguyen T.H.D., Zhang Z., Mustapha A., Li H., Lin M. // J. Agric. Food Chem. 2014. V. 62. No. 43. P. 10445. DOI: 10.1021/jf5036417.
31. Wijaya W., Pang S., Labuza T.P., He L. // J. Food Sci. 2014. V. 79. No. 4. P. 743. DOI: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12391>.
32. Technical Regulations of Customs Union TR CU 021/2011 “On Food Safety”. Approved on December 9, 2011 No. 880 (as amended on June 10, 2014).
33. GN 1.2.3539-18 “Hygienic standards for content of pesticides in environmental objects (list)”. Administrative regulation of RF from May 10, 2018 No. 33 [in Russian].
34. <https://www.globalmrl.com/> (accessed 25.03.19).

МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Е. И. Полянских, Л. Л. Бельшева, Т. А. Федорова,
Е. В. Филатченкова, Е. М. Плешак*

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,
г. Минск, Республика Беларусь, *e-mail: alena.ip@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

Аннотация – Разработана и валидирована методика одновременного определения 17 синтетических красителей (СК) (Е 102, Е 104, Е 110, Е 121, Е 122, Е 123, Е 124, Е 127, Е 128, Е 129, Е 131, Е 132, Е 133, Е 142, Е 143, Е 151, Е 155) в различных группах пищевой продукции, включая молочную продукцию и продукты с высоким содержанием белка. Методика характеризуется простотой, надежностью, высокой чувствительностью и может быть легко применима в аккредитованных лабораториях. Процедура основана на экстракции красителей из пищевой продукции водно-метанольным раствором аммиака, центрифугировании, декантировании, доведении рН экстракта до 7 и количественном определении методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Для очистки экстрактов от липидов использовали гексан, молочные белки осаждали с помощью реактивов Карреза I, II. Хроматографическое разделение СК осуществлялось на обращенно-фазной колонке C18 (Zorbax XDB, 150 x 4,6 мм, 5,0 мкм) в режиме градиентного элюирования. Использовали подвижную фазу состава: А – 1,5 % раствор ацетата аммония, В – метанол : ацетонитрил (80 : 20). Предел количественного определения СК составил 1–10 мг/кг. Максимальная расширенная неопределенность полученных результатов не превысила 23% для каждого синтетического красителя.

Ключевые слова: синтетические красители, ВЭЖХ, определение, экстракция, пищевая продукция.

CONTROL PROCEDURE FOR SYNTHETIC DYES CONTENT IN FOOD PRODUCTS

A. I. Palianskikh, L. L. Belyshava, T. A. Fiodarava,
E. V. Filatchankava, and Y. M. Pliashak*

Republican Unitary Enterprise “Scientific Practical Center of Hygiene”,
Minsk, Republic of Belarus, *e-mail: alena.ip@mail.ru

Received March 20, 2019

Abstract – An analytical procedure for simultaneous determination of 17 synthetic dyes (i.e. E 102, E 104, E 110, E 121, E 122, E 123, E 124, E 127, E 128, E 129, E 131, E 132, E 133, E 142, E 143, E 151, and E 155) in different kinds of food products, including dairy food and high-protein food products, has been developed and validated. The procedure is characterized by simplicity, reliability, high sensitivity and can be easily applied in accredited laboratories. The workflow runs starting from the extraction of dyes from food products with an aqueous-methanol solution of ammonia followed by centrifugation, decantation, adjusting the extract pH value to 7 and subsequent quantitative determination using high performance liquid chromatography with diode array detection. Hexane is used to purify extracts from lipids; milk proteins are precipitated using Karrez I, II reagents. Chromatographic separation of synthetic dyes is carried out on a C18 reverse phase column (Zorbax XDB, 150 x 4.6 mm, 5.0 μ m) in gradient elution mode. The mobile phase is as follows: A – 1.5% solution of ammonium acetate, B – methanol: acetonitrile (80 : 20). The quantitative limit for the synthetic dyes varies in the range of 1–10 mg/kg. The maximum expanded uncertainty of the results does not exceed 23% for each synthetic dye.

Keywords: synthetic dyes, HPLC, determination procedure, extraction, food products.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в пищевой промышленности широко используются красители. Их добавляют в пищевую продукцию для восстановления окраски, повышения интенсивности природного цвета, окрашивания бесцветных продуктов [1]. Синтетические красители (СК) имеют следующие преимущества перед натуральными: устойчивость к воздействию света, широкое разнообразие цветов, относительно низкая стоимость, поэтому производители все чаще отдают им предпочтение. Но СК могут быть канцерогенами, мутагенами и аллергенами. Некоторые СК запрещены к использованию, для других установлено предельно допустимое содержание в пищевых продуктах. Использование СК в пищевой продукции регламентируется сводом пищевых международных стандартов (Кодекс Алиментариус), принятых Международной комиссией ФАО/ВОЗ [2], директивами Европейского союза [3, 4], а также законодательной базой каждого государства. В Республике Беларусь (РБ) и в государствах-членах Евразийского экономического союза (ЕАЭС) в соответствии с санитарно-гигиеническими требованиями, 13 СК разрешены к использованию при производстве пищевых продуктов. Их содержание нормируется и не должно превышать 50–500 мг/кг в зависимости от природы красителя и вида готовой продукции. При производстве продуктов для детского питания запрещено использовать СК [5, 6].

Однако известны случаи несоблюдения норм и требований, а также использования красителей для фальсификации пищевых продуктов путем их подкрашивания, не предусмотренного рецептурой и технологией. При этом отсутствие единого подхода к оценке безвредности СК привело к тому, что один и тот же краситель может быть разрешен к применению в одной стране, но запрещен в другой (таблица 1). Все выше изложенное обуславливает необходимость проведения строгого контроля содержания СК в пищевых продуктах, произведенных не только на территории Республики Беларусь и государств-членов ЕАЭС, а так же в импортируемой пищевой продукции.

Высокоэффективная жидкостная хроматография является одним из основных методов исследования, применяемым при анализе синтетических красителей в пищевой продукции [8–19], и лежит в основе ряда аттестованных методик. Однако методики, действующие на территории государств-членов Евразийского экономического союза, обычно включают в себя исследование напитков и сахаристых кондитерских изделий, при этом практически отсутствуют аттестованные методики по определению СК в молочной продукции и продуктах с высоким содержанием белка (рыбных продуктах и мясных изделиях). Кроме того, имеющиеся методики не охватывают весь спектр красителей, используемых в пищевой промышленности [8–11].

В связи с этим целью данной работы явилась разработка методики, позволяющей быстро, с высокой надежностью и достоверностью определять регламентируемые синтетические красители (13 СК, разрешенных к использованию при производстве пищевых продуктов в государствах-членах Евразийского экономического союза, а также 4 СК, запрещенных к

применению на территории данных государств) во всех видах пищевой продукции методом ВЭЖХ, а также ее метрологическая аттестация.

Таблица 1. Синтетические красители, разрешенные (+) и неразрешенные (-) к использованию при производстве пищевой продукции в некоторых странах

Синтетический краситель	Е номер	ЕАЭС, РБ [5, 6]	Европей- ский Союз [3, 4]	Кодекс Алимента- риус [2]	США [7]
Тартразин	Е 102	+	+	+	+
Желтый хинолиновый	Е 104	+	+	+	-
Желтый солнечный закат	Е 110	+	+	+	+
Цитрусовый красный	Е 121	-	-	-	+
Азорубин (кармуазин)	Е 122	+	+	+	-
Амарант	Е 123	-	+	+	-
Понсо 4R	Е 124	+	+	+	-
Эритрозин	Е 127	-	+	+	+
Красный 2G	Е 128	-	-	-	-
Красный очаровательный АС	Е 129	+	+	+	+
Синий патентованный V	Е 131	+	+	-	-
Индигокармин	Е 132	+	+	+	+
Блестящий синий FCF	Е 133	+	+	+	+
Зеленый S	Е 142	+	+	-	-
Зеленый прочный FCF	Е 143	+	-	+	+
Бриллиантовый черный PN	Е 151	+	+	+	-
Коричневый FK	Е 154	-	+	-	-
Коричневый HT	Е 155	+	+	+	-
Оранжевый B	-	-	-	-	+

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, материалы, оборудование

В качестве стандартных образцов использовали СК: тартразин (85,0%, Acros Organics, Индия); желтый хинолиновый (85,1%, Chem-Impex International, США); желтый солнечный закат (90,0%, Sigma-Aldrich, Индия); цитрусовый красный (98,5%, Sigma-Aldrich, Швейцария); азорубин (90,0%, Sigma-Aldrich, Китай); амарант (85,0% Sigma-Aldrich, Мексика); понсо 4R (99,0%, Sigma-Aldrich, Китай); эритрозин (86,0%, Chem-Impex International, США); красный 2G (98,0%, Sigma-Aldrich, США); красный очаровательный АС (80,0%, Sigma-Aldrich, Индия); синий патентованный V (87,44%, Chem-Impex International, США); индигокармин (89,0%, Sigma-Aldrich, Индия); блестящий синий FCF (86,2%, Chem-Impex International, США); зеленый S (86,5%, Chem-Impex International, США); зеленый прочный FCF (96,0%, Chem-Impex International, США); бриллиантовый черный PN (82,9%, Chem-Impex International, США); коричневый HT (71,3%, Institute of Leather Industry, Польша).

Использовали ацетонитрил и метанол для ВЭЖХ ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich, Индия), *n*-гексан для ВЭЖХ ($\geq 99,9\%$); ацетат аммония ($\geq 97\%$, «Carl Roth»), аммиак водный (ос.ч., «Сигма Тек»). Условия хроматографирования оптимизировали на колонке Zorbax XDB C18 длиной 150 мм, с внутренним

диаметром 4,6 мм и с зернением сорбента 5,0 мкм (Agilent Technologies, Германия). Использовали центрифугу охлаждаемую 3-18К (Sigma, Германия), электровстряхиватели Multi Reax и Reax Control (Heidolph, Германия). Количественное определение СК проводили с помощью жидкостного хроматографа, оснащенного диодно-матричным детектором Agilent 1200 (Agilent Technologies, Германия).

Приготовление градуировочных растворов

Из основных стандартных растворов СК с концентрацией 250,0 мкг/мл, полученных в результате растворения навески красителя в дистиллированной воде с учетом содержания основного вещества в стандартном образце, готовили серию градуировочных растворов смеси 15 СК с концентрацией 0,5–10,0 мкг/мл, за исключением СК Е 155 (коричневый НТ) и Е 121 (цитрусовый красный). Градуировочные растворы СК Е 155 с концентрацией 5,0–50,0 мкг/мл готовили отдельно. Основной и градуировочный растворы СК Е 121 были приготовлены в результате растворения навески в метаноле и дальнейшего разбавления основного стандартного раствора метанолом до концентрации 0,5–10,0 мкг/мл.

Условия хроматографирования

Идентификацию синтетических красителей проводили в зависимости от цвета и спектральных характеристик изучаемых соединений на 5 длинах волн. Группа желтых СК (Е 102, Е 104, Е 110) – при длине волны 420 нм, группа красных СК (Е121, Е 122, Е 123, Е 124, Е 127, Е 128, Е 129) – при длине волны 510 нм, черный, синие и зеленые СК (Е 131, Е 132, Е 133, Е 142, Е 151) – при длине волны 610 нм, Е 143 – 300 нм, Е 155 – 460 нм.

Условия градиентного элюирования СК (исключая Е 155), аналогичные описанным в работе [12], представлены в таблице 2.

Таблица 2. Условия градиентного элюирования синтетических красителей, скорость подачи подвижной фазы (ПФ) – 1,2 мл/мин

Время анализа, мин	Состав подвижной фазы, %	
	А буферный раствор 1*	В метанол : ацетонитрил (80 : 20)
0	100	0
2	100	0
37	20	80
40	20	80
45	100	0

*Буферный раствор 1 – 1,5% водный раствор ацетата аммония.

Условия градиентного элюирования синтетического красителя Е 155 аналогичны описанным в работе [13] и представлены в таблице 3.

Таблица 3. Условия градиентного элюирования синтетического красителя Е 155, скорость подачи подвижной фазы – 0,8 мл/мин

Время анализа, мин	Состав подвижной фазы, %	
	С буферный раствор 2*	D метанол
0	86	14
4,5	71	29
8,0	71	29
9,0	50	50
10,5	35	65
12,0	10	90
15,0	86	14
18,0	86	14

*Буферный раствор 2 – 0,07% раствор натрия фосфорнокислого однозамещенного и 0,06% раствор натрия фосфорнокислого двухзамещенного в смеси метанол : вода в соотношении 1 : 1.

Хроматограммы смеси 15 СК и красителя Е 121 представлены на рисунке 1 и рисунке 2.

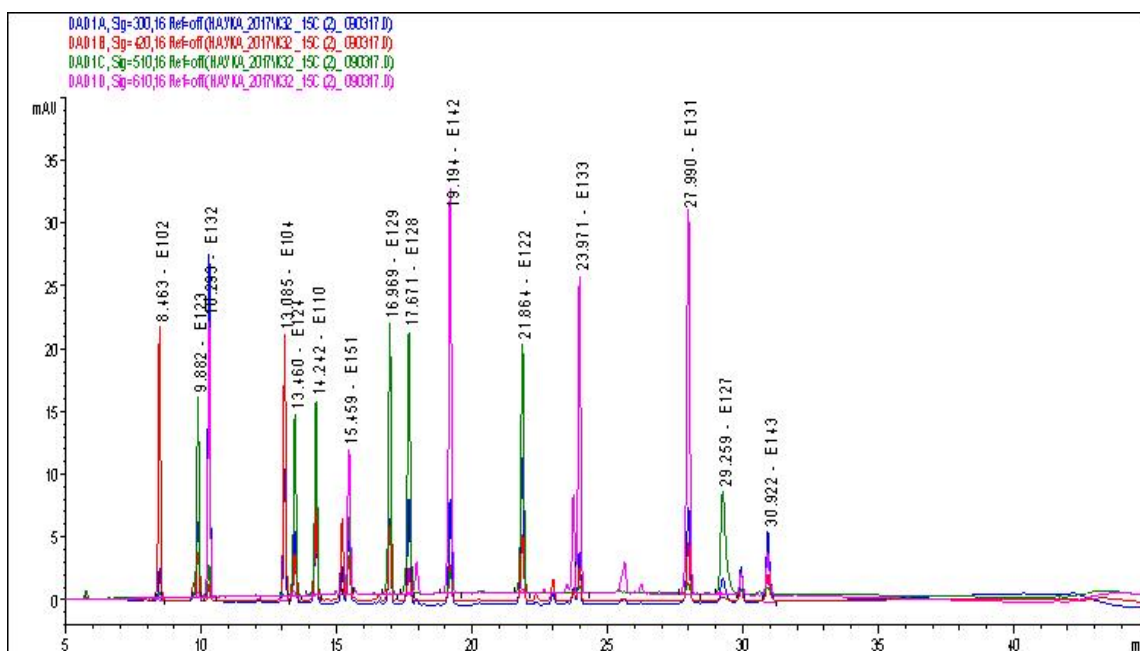


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора смеси 15 синтетических красителей с концентрацией 5,0 мкг/мл каждого.

Хроматограмма стандартного раствора синтетического красителя Е 121 с концентрацией 5,0 мкг/мл представлена на рисунке 2.

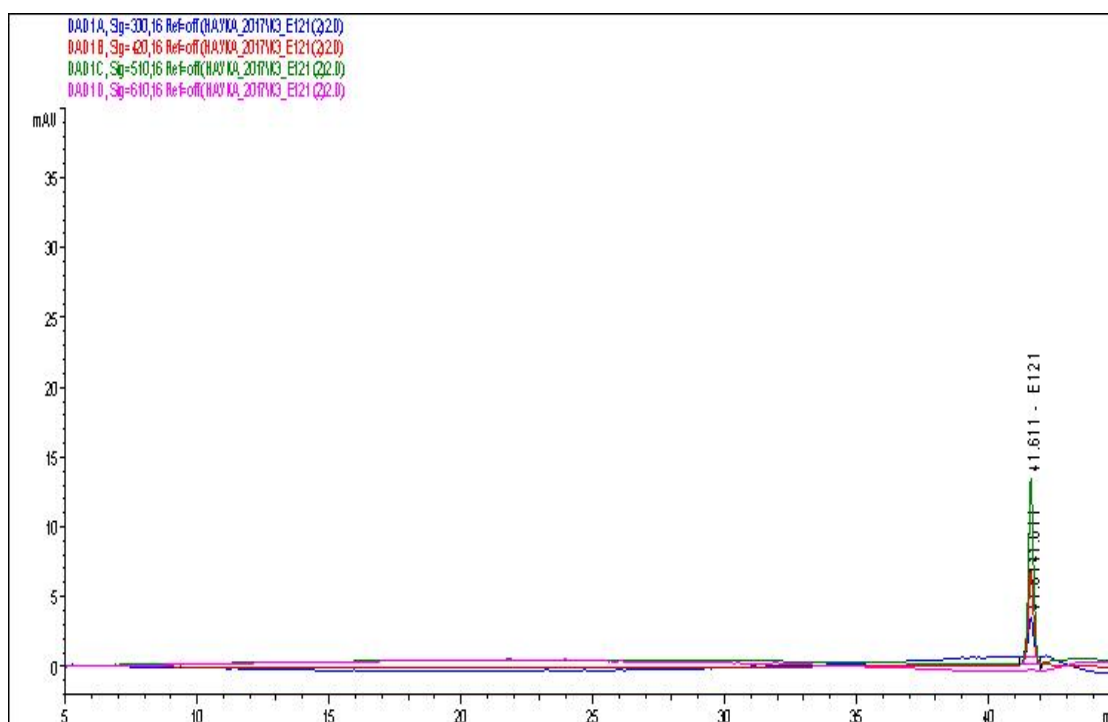


Рис. 2. Хроматограмма стандартного раствора синтетического красителя Е 121 с концентрацией 5,0 мкг/мл.

Хроматограмма стандартного раствора синтетического красителя Е 155 представлена на рисунке 3.

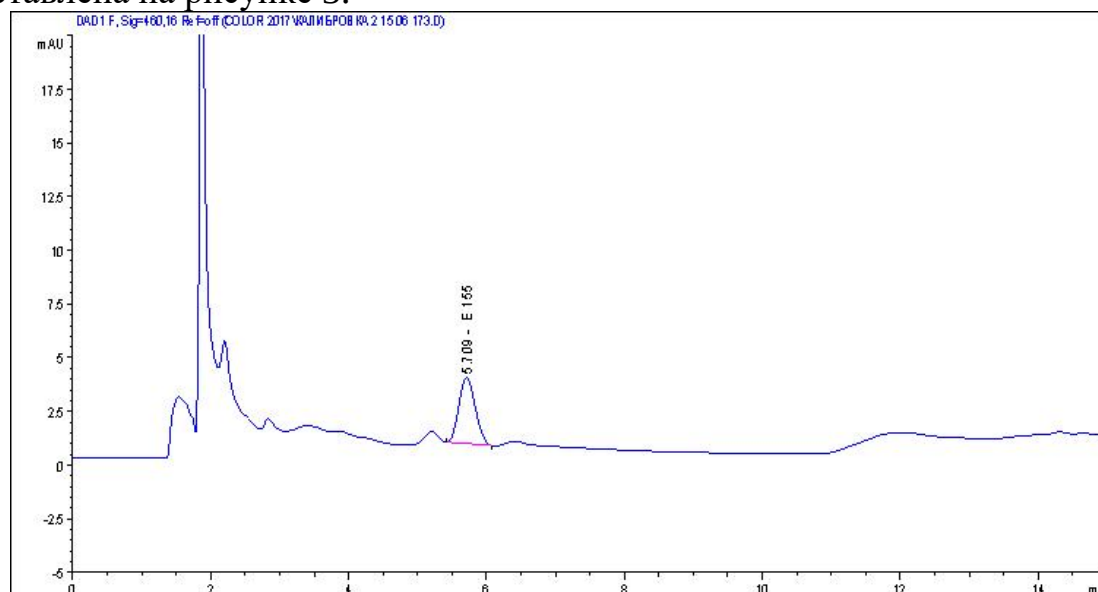


Рис. 3. Хроматограмма стандартного раствора синтетического красителя Е 155 с концентрацией 10,0 мкг/мл.

Подготовка анализируемых образцов

Экстракция красителей¹ из пищевой продукции², в том числе для питания детей, спортсменов, диетического питания, биологически активных добавок к пище

¹ за исключением Е 121

² за исключением молока и молочной продукции

Взвешивали от 1,0 г до 2,0 г пищевого продукта в центрифужной пробирке, добавляли 10 мл экстрагирующего раствора (0,125% водно-метанольного раствора аммиака (соотношение растворителей 1 : 1)), интенсивно перемешивали и помещали на встряхиватель типа Вортекс на 15 мин. Далее пробу центрифугировали при 10000 об/мин в течение 10 мин. После центрифугирования пипеткой отбирали максимальное количество верхнего слоя. К оставшемуся осадку добавляли 10 мл экстрагирующего раствора и повторяли процедуру. Экстракцию проводили не менее двух раз. С помощью 1 М раствора соляной кислоты устанавливали рН объединенного экстракта 6–7, при необходимости (наличие мути, осадка) объединенный экстракт центрифугировали. Измеряли объем экстракта с помощью мерного цилиндра.

Экстракция синтетических красителей из крема кондитерского и других продуктов с содержанием жира более 40%

Взвешивали от 1,0 г до 2,0 г пищевого продукта в центрифужной пробирке, добавляли 10 мл экстрагирующего раствора и 10 мл гексана, встряхивали в течение 5 мин. Далее содержимое пробирок отстаивалось в течение 10 минут для достижения межфазного равновесия. При необходимости (отсутствие четкой межфазной границы, образование эмульсии) пробу центрифугировали. Гексановую фракцию отбрасывали, водный слой аккуратно отбирали в полипропиленовую пробирку. К осадку приливали 10 мл экстрагирующего раствора и проводили экстракцию синтетических красителей вышеописанным способом не менее двух раз.

Экстракция синтетических красителей из молока и молочной продукции

Отбирали среднюю пробу молока и молочной продукции массой от 2,0 до 5,0 г, помещали в центрифужную пробирку, добавляли 0,5 мл раствора Карреза 1 и 0,5 мл раствора Карреза 2, интенсивно встряхивали и выдерживали 5 мин, затем в пробирку вносили 10 мл экстрагирующего раствора, интенсивно встряхивали и проводили экстракцию синтетических красителей вышеописанным способом не менее двух раз.

Примечание: При определении синтетических красителей в сыре для предотвращения залипания пробу сыра предварительно замораживали.

Примечание: При определении массовой концентрации синтетического красителя Е 142 (зеленый S) с использованием водно-метанольного раствора аммиака длительность экстракции не должна превышать 1 ч, так как данный краситель не устойчив в щелочной среде.

Подготовка проб напитков безалкогольных, слабоалкогольных, вин, коньяков, ликеров, других спиртных напитков, соков, жидких соусов

Образцы газированных напитков подвергали дегазации при комнатной температуре. Все напитки перед анализом разбавляли дистиллированной водой в два раза, ликеры, соки, жидкие соусы – в пять раз. Для этого в центрифужную пробирку помещали от 5,0 до 6,0 г образца, приливали от 5 мл до 30 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивали. Измеряли объем полученного раствора с помощью мерного цилиндра. При необходимости (наличие в пробе мути, осадка) пробу центрифугировали.

Экстракция синтетического красителя Е 121 из пищевой продукции

Краситель Е 121 экстрагировали из пищевой продукции вышеуказанным способом. В этом случае вместо воды дистиллированной использовали метиловый спирт, а вместо экстрагирующего 0,125% водно-метанольного раствора аммиака (соотношение растворителей 1 : 1) использовали экстрагирующий 0,125% метанольный раствор аммиака. В пищевой продукции с содержанием жира более 40% массовую концентрацию синтетического красителя Е 121 не определяли.

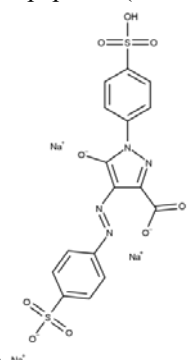
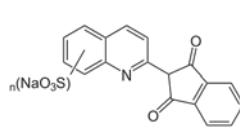
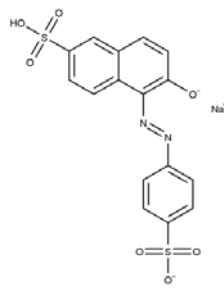
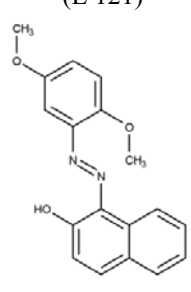
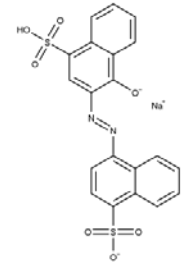
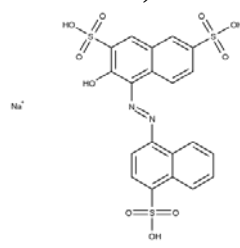
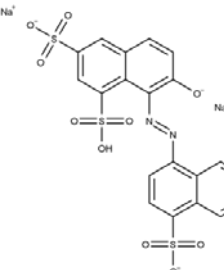
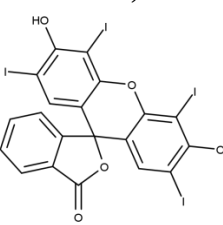
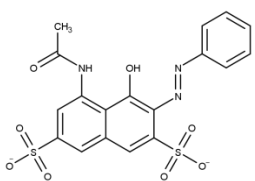
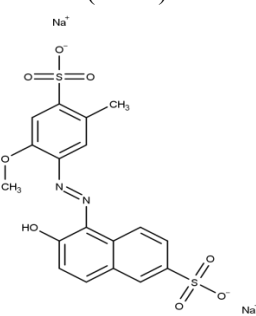
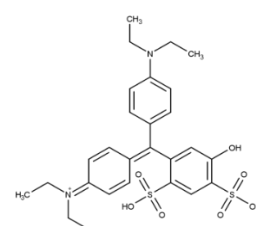
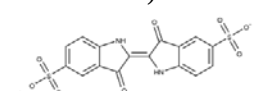
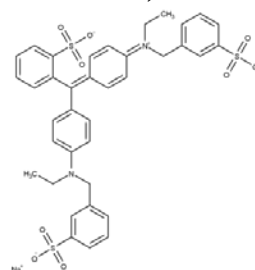
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ***Оптимизация условий ВЭЖХ разделения 17 СК***

ВЭЖХ анализ синтетических красителей, как правило, осуществляется на обращенно-фазных колонках типа С18. Поскольку изучаемые СК представляют собой, в основном, гидрофильные анионные соединения (химическое строение СК приведено на рис. 4) и в водных растворах присутствуют в виде одно-, двух- и более зарядных анионов, то для их лучшего удерживания и разделения на хроматографической колонке во многих методиках, в том числе аттестованных, используются ион-парные реагенты: цетилтриметиламмония бромид, триэтиламин, тетрабутиламмония гидросульфат и др. [8–11, 14]. При взаимодействии данных веществ с анионами СК образуются нейтральные ассоциаты, которые хорошо удерживаются на неполярной стационарной фазе. В ряде работ [12, 13, 15–19] описано использование элюентов, не содержащих данных модификаторов в своем составе. В подвижную фазу в этом случае вносятся растворы электролитов высокой концентрации. Как правило, это растворы ацетата аммония или натрия в количестве 10–100 мМоль/л, рН буферного раствора регулируется в пределах 5,0–7,5 при помощи растворов кислот и оснований. Значительная концентрация соли в подвижной фазе приводит к снижению растворимости в ней синтетических красителей и их адсорбции на поверхности неполярной стационарной фазы, то есть наблюдается так называемый эффект «высаливания» [20]. При использовании подвижной фазы данного состава в сочетании с органическим элюентом (метанол и/или ацетонитрил) и правильно подобранным режимом градиентного элюирования авторам работ [12, 15–19] удалось достичь удовлетворительного разделения 6–13 СК и проводить их количественное определение в пищевой продукции.

В данной работе изучено удерживание синтетических красителей методом ион-парной хроматографии с использованием в подвижной фазе цетилтриметиламмония бромида (0,1 % раствор, рН = 2), так как данный реагент чаще всего используется в аттестованных методиках, а также без применения данного модификатора (1,5% раствор ацетата аммония, рН = 7). В качестве органического компонента подвижной фазы использовался ацетонитрил. Хроматографирование осуществлялось в изократическом режиме со скоростью потока 1,0 мл/мин.

Присутствие цетилтриметиламмония бромида в подвижной фазе приводит к значительному удерживанию анионных синтетических красителей

на обращенно-фазной колонке C18, и для оптимизации параметров хроматографирования требуется большое количество (от 50 и более об. %) менее полярного растворителя ацетонитрила в ПФ (при этом время выхода первого СК Е 142 – 3,5 мин.). В отсутствие данного модификатора время выхода СК значительно сокращается. Уже при 10 об.% ацетонитрила на 2-й минуте выходит полярный анионный краситель Е 102. Порядок выхода СК также меняется. Время выхода эритрозина (Е 127) и цитрусового красного (Е 121) меняется незначительно и практически не зависит от состава подвижной фазы, так как при pH = 2 данные соединения присутствуют преимущественно в виде нейтральных молекул и добавка цетилтриметиламмония бромида практически не влияет на их сорбцию на неподвижной фазе. В этом случае больший вклад в удерживание данных соединений вносит показатель pH подвижной фазы.

Тартразин (Е 102) 	Желтый хинолиновый (Е 104) 	Желтый солнечный закат (Е 110) 	Цитрусовый красный (Е 121) 
Азурubin (Е 122) 	Амарант (Е 123) 	Понсо 4R (Е 124) 	Эритрозин (Е 127) 
Красный 2 G (Е 128) 	Красный очаровательный АС (Е 129) 	Синий патентованный V (Е 131) 	Индигокармин (Е 132) 
			Блестящий синий FCF (Е 133) 

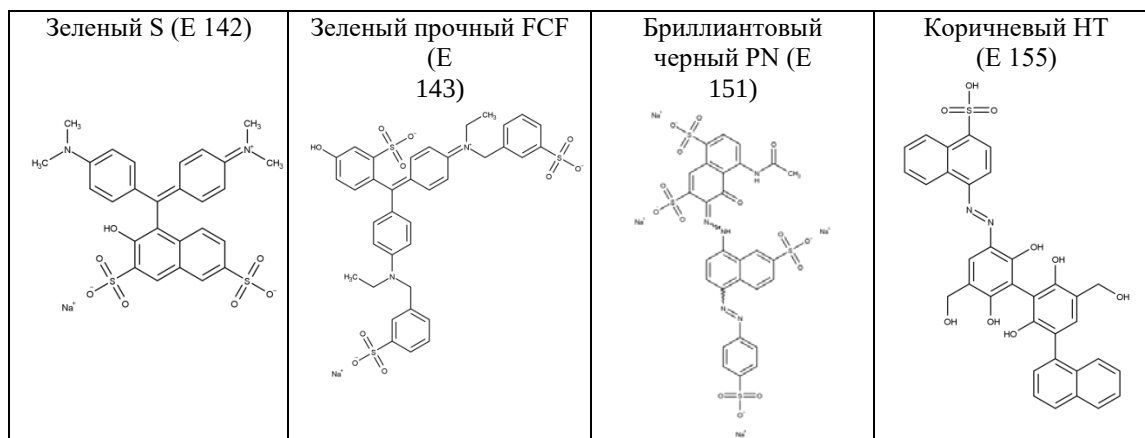


Рис. 4. Структурные формулы синтетических красителей, исследованных в данной работе.

При использовании 1,5% водного раствора ацетата аммония и описанного выше режима градиентного элюирования [12], удалось достичь удовлетворительного разделения 16 синтетических красителей, из них для красителя E 121 следует проводить индивидуальное определение, так как в градуировочном водном растворе смеси СК из-за низкой растворимости в воде он с течением времени выпадает в осадок. Краситель E 155 не дает четкого пика на хроматограмме, что делает невозможным проведение количественного расчета. Поэтому для анализа данного СК предложены иные условия хроматографирования, описанные в работе [13], где в качестве подвижной фазы используется фосфатный буферный раствор и метанол.

Таким образом, для разделения данных красителей нет необходимости использовать дорогостоящие ион-парные реагенты, которые к тому же приводят к загрязнению хроматографической колонки и к ухудшению ее эксплуатационных характеристик.

Оптимизация условий пробоподготовки

Для извлечения СК из пищевых продуктов с низким содержанием пищевых волокон или из продуктов, в которых основную долю пищевых волокон составляет растворимая фракция, обычно используется дистиллированная вода [8, 10, 11, 15, 16]. Однако для их выделения из пищевых продуктов сложного состава такой способ экстракции является неприемлемым из-за низкой степени извлечения. Авторы работ используют этанол [9], ацетонитрил [11] для осаждения молочных белков и экстракции СК из молока и молочных продуктов. В работах [13, 14, 17–19] для экстракции СК используются спиртовые или водно-спиртовые растворы аммиака.

Представляло интерес изучить влияние состава экстрагента на полноту извлечения СК из пищевой матрицы. Для этого в консервы мясные для детского питания, не содержащие СК, была внесена группа красных пищевых красителей: цитрусовый красный (E 121), азорубин (E 122), амарант (E 123), понсо 4R (E 124), эритрозин (E 127), красный 2G (E 128), красный очаровательный (E 129) в количестве 12,5 мг/кг каждого продукта. В качестве экстрагентов использовали дистиллированную воду, 2% водный раствор NaCl,

2% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,125% водный раствор аммиака, 0,125% водно-метанольный раствор аммиака с разным соотношением органической и водной фаз, 0,125% водно-этанольный раствор аммиака (соотношение растворителей 1 : 1). Результаты исследований представлены в таблицах 4-5.

Таблица 4. Зависимость степени извлечения синтетических красителей Е 121, Е 122, Е 123, Е 124, Е 127, Е 128, Е 129 из консервов мясных для детского питания от состава экстрагента

Синтетические красители	Степень извлечения, %			
	Вода дистиллированная	2% водный раствор NaCl	2% водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,125% водный раствор аммиака
Амарант	62,0 ($\pm 0,7$)	44,6 ($\pm 1,1$)	-	78,5 ($\pm 0,9$)
Понсо 4R	73,1 ($\pm 0,8$)	54,0 ($\pm 0,9$)	31,7 ($\pm 1,1$)	85,9 ($\pm 0,8$)
Красный очаровательный АС	62,1 ($\pm 1,2$)	35,6 ($\pm 0,6$)	-	67,9 ($\pm 0,8$)
Красный 2G	78,4 ($\pm 0,9$)	58,2 ($\pm 1,1$)	32,6 ($\pm 1,2$)	88,6 ($\pm 0,8$)
Азорубин (кармуазин)	26,9 ($\pm 1,5$)	-	-	72,6 ($\pm 1,1$)
Эритрозин	-	-	-	-
Цитрусовый красный	-	-	-	-

Таблица 5. Зависимость степени извлечения синтетических красителей Е 121, Е 122, Е 123, Е 124, Е 127, Е 128, Е 129 из консервов мясных для детского питания от состава экстрагента

Синтетические красители	Степень извлечения, %		
	0,125% водно-метанольный раствор аммиака (соотношение растворителей 7 : 3)	0,125% водно-метанольный раствор аммиака (соотношение растворителей 1 : 1)	0,125% водно-этанольный раствор аммиака (соотношение растворителей 1 : 1)
Амарант	94,3 ($\pm 0,9$)	97,1 ($\pm 2,3$)	84,6 ($\pm 2,4$)
Понсо 4R	95,9 ($\pm 1,1$)	98,2 ($\pm 1,8$)	87,1 ($\pm 2,0$)
Красный очаровательный АС	95,9 ($\pm 0,8$)	98,9 ($\pm 0,9$)	86,8 ($\pm 1,8$)
Красный 2G	93,8 ($\pm 0,7$)	96,9 ($\pm 0,8$)	84,6 ($\pm 0,7$)
Азорубин (кармуазин)	93,2 ($\pm 0,8$)	96,7 ($\pm 1,1$)	84,5 ($\pm 0,9$)
Эритрозин	82,5 ($\pm 1,2$)	85,1 ($\pm 1,3$)	78,2 ($\pm 1,8$)
Цитрусовый красный	80,4 ($\pm 2,2$)	82,3 ($\pm 2,1$)	72,3 ($\pm 2,8$)

Из результатов исследований, представленных в таблице 4 и таблице 5, видно, что при использовании в качестве экстрагента дистиллированной воды извлекаются не все СК, и степень их извлечения недостаточно высокая 26,9–78,4%. Добавка в дистиллированную воду электролитов уменьшила степень извлечения вышеуказанных красителей. Наибольшая степень извлечения СК

была достигнута при использовании 0,125% водно-метанольного раствора аммиака (соотношение растворителей 1 : 1). Степень извлечения составила 82,3–98,9%. На рисунке 5 представлена хроматограмма, полученная при анализе консервов мясных с использованием данного экстрагента.

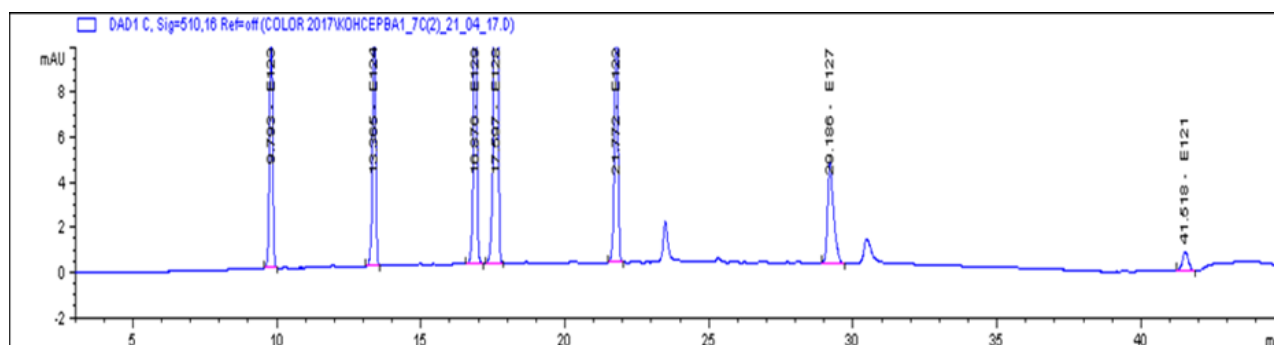


Рис. 5. Хроматограмма консервов мясных для детского питания с внесением группы красных СК в количестве 12,5 мг/кг каждого (экстрагент: 0,125% водно-метанольный раствор аммиака, соотношение растворителей 1 : 1).

Как видно из рисунка 5, пики СК на хроматограмме четкие, хорошо отделены друг от друга, практически отсутствуют пики примесей, и чувствительности методики достаточно, чтобы проводить количественное определение данных пищевых добавок на регламентируемом уровне без использования дополнительной очистки и концентрирования на картриджах для твердофазной экстракции, как описано в работах [17, 19]. Далее данная экстрагирующая смесь была использована для выделения группы желтых, зеленых, синих, черного и коричневого синтетических красителей из пищевых матриц сложного состава. Степень извлечения составила более 90%. Для экстракции синтетического красителя Е 121 из пищевой продукции необходимо использовать 0,125%-ный метанольный раствор аммиака, так как использование данной экстрагирующей смеси повышает степень извлечения до 95%.

Валидация методики определения СК в пищевой продукции

Статистические данные для оценки прецизионности и расширенной неопределенности измерений получены по результатам анализа образцов рабочих проб следующих продуктов: сок яблочный осветленный, молочный коктейль, сухари панировочные, сыр, желе, вино красное сухое, рыба (фаршмак), томатная паста, напиток безалкогольный «Дюшес», мороженое «Пломбир», жевательный мармелад, БАД, вишня коктейльная, напиток безалкогольный «Кока-кола», соевый соус, печенье, консервы мясорастительные, апельсиновые корки с добавками СК от 1 до 250 мг/кг. Проведено по 9 определений ($n = 2$) для каждого образца, выполненных с двумя изменяющимися факторами: время, оператор. Результаты приведены в табл. 6.

Разработанная и валидированная методика была применена для контроля содержания СК в пищевой продукции. В течение 2018 года было проанализировано 345 образцов пищевой продукции. В 42 образцах присутствовали СК. Из них в 40 образцах их содержание соответствовало

установленным нормам [5, 6], в одном образце цукатов (вишня) содержание СК Е 124 в два раза превысило регламентируемый уровень, и в одном образце арахиса в глазури был обнаружен СК (Е 123), запрещенный к применению на территории государств-членов ЕАЭС. Результаты исследований представлены в таблице 7.

Таблица 6. Относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности, расширенной неопределенности при уровне доверительности $P = 0,95$

Наименование красителя	Предел повторяемости г, %	Предел промежуточной прецизионности R, %	Расширенная неопределенность измерения U, %
Тартразин	9,4	13,4	18,8
Желтый хинолиновый	5,6	13,5	18,1
Желтый солнечный закат	9,4	12,1	17,4
Цитрусовый красный	18,8	20,5	22,9
Азорубин (кармуазин)	10,1	10,5	19,3
Амарант	10,7	14,7	19,4
Понсо 4R	9,2	12,8	15,2
Эритрозин	8,2	17,1	21,5
Красный 2G	12,2	15,5	20,3
Красный очаровательный AC	7,3	14,4	17,4
Синий патентованный V	7,0	13,7	17,3
Индигокармин	5,8	12,9	18,9
Блестящий синий FCF	13,0	14,6	14,9
Зеленый S	7,7	11,8	16,8
Зеленый прочный FCF	10,2	10,6	17,4
Бриллиантовый черный PN	6,2	12,3	18,2
Коричневый HT	8,8	14,7	16,5

Таблица 7. Результаты исследований пищевой продукции на содержание СК за период 2018 г.

Пищевая продукция	Количество исследований	Количество проб, содержащих синтетические красители	Количество проб без синтетических красителей
Молочная продукция (сыр, молоко, творог, йогурт)	48	0	48

Напитки (алкогольные, безалкогольные, слабоалкогольные)	136	1	135
Фрукто-овощная продукция (сок, джем, наполнитель, пюре)	45	0	45
Печенье	38	0	38
Мясная продукция (мясо, консервы, паштет, колбасные изделия)	10	0	10
Рыбная продукция (рыба, икра, консервы)	18	8	10
Цукаты (ананас, папайя, вишня)	6	4	2
Арахис в глазури	2	2	0
Карамель	12	8	4
Мармелад	5	5	0
БАД	17	13	4
Попкорн	8	8	0
Итого	345	41	304

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований оптимизированы параметры хроматографирования и процедура экстракции 17 синтетических красителей из пищевой продукции различного состава, что позволило разработать и валидировать простую в исполнении методику их определения с помощью ВЭЖХ / DAD. Нижний предел измерения методики составляет 1–5 мг/кг для СК (за исключением Е 155) и 10–50 мг/кг для Е 155 в зависимости от исследуемого пищевого продукта, что соответствует требованиям [5, 6]. Максимальная расширенная неопределенность полученных результатов не превысила 23% на нижнем уровне диапазона измерения. С помощью данной методики на территории РБ осуществляется контроль за содержанием СК во всех видах пищевой продукции.

Список литературы:

1. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. // Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб.: ГИОРД, 2007. 240 с.
2. Codex STAN 192-1994 Codex general standard for food additives (GSFA). Rome: FAO/WHO Codex Alimentarius Commission, 1995. 475 p.
3. European Parliament and Council Directive 94/36/EC of 30 June 1994 on Colors for Use in Foodstuffs // Official Journal of the European Communities, 1994. L. 237. P. 13.
4. Commission Regulation (EC) No. 884/2007 on Emergency Measures Suspending the Use of E 128 Red 2G as Food Colour // Official Journal of the European Union, 2007. L. 195. P. 8.
5. СанПиН. Требования к продовольственному сырью и пищевым продуктам. Гигиенический норматив. Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов. Утв. Мин. здравоохранения Респ. Беларусь 21 июня 2013 г.
6. ТР ТС 029/2012 Требования к безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. Евраз. эконом. комис. Минск: Госстандарт: БелГИСС, 2014. 272 с.

7. Electronic Code of Federal Regulations e-CFR. https://ecfr.io/Title-21/cfr74_main (accessed 01.03.2019).
8. ГОСТ 33406-2015. Продукция алкогольная, безалкогольная и соковая, добавки вкусоароматические. Определение содержания синтетических красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Минск: Госстандарт, 2016. 16 с.
9. ГОСТ 31504-2012. Молоко и молочная продукция. Определение содержания консервантов и красителей методом ВЭЖХ. Минск: Госстандарт, 2015. 16 с.
10. МВИ МН 2399-2005. Методика определения синтетических красителей в алкогольных и безалкогольных напитках с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Свид-во об аттестации № 380/2005 от 07.12.2005. Минск: ГУ «Респ. науч.-практ. центр гигиены», 2005. 15 с.
11. Инструкция по применению Рег. № 108-1006, утв. 05.01.2007. Методика определения синтетических красителей в кондитерских и хлебобулочных изделиях, молочных продуктах, соках, биологически активных и пищевых добавках с помощью ВЭЖХ. Минск: Респ. науч.-практ. центр гигиены, 2007. 11 с.
12. *de Araujo Siqueira Bento W., Lima B.P., Paim A.P.S.* // Food Chemistry. 2015. V. 183. P. 154. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.050.
13. *Hong M.N., Suh H.J., Lee O.H., Chun H.S., Lee C.* // Journal of International Scientific Publications: Agriculture and Food. 2014. V. 2. P. 68.
14. *Kiseleva M.G., Pimenova V. V., Eller K. I.* // Journal of Analytical Chemistry. 2003. V. 58. No. 7. P. 685. DOI: 10.1023/A:1024716322120.
15. *Vlase L., Muntean D., Cobzac S.C., Filip L.* // Rev. Roum. Chim. 2014. V. 59. No. 9. P. 719.
16. *Miniotti K.S., Sakellariou C.F., Thomaidis N.S.* // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 583. No. 1. P. 103. DOI: 10.1016/j.aca.2006.10.002.
17. *Mazdeh F.Z., Khorrami A.R., Moradi-Khatoonabadi Z. et al.* // Trop. J. Pharm. Res. 2016. V. 15. No. 1. P. 173. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/tjpr.v15i1.24>.
18. *Lehotay J., Pagáčiková D.* // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. 2015. V. 38. No. 5. P. 579. DOI: 10.1080/10826076.2014.922473.
19. *Kirschbaum J., Krause C., Bruckner H.* // Eur. Food Res. Technol. 2006. V. 222. No. 5. P. 572.
20. *Kucharska M., Grabka J.* // Talanta. 2010. V. 80. P. 1045. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>.

References:

1. *Bolotov V.M., Nechaev A.P., Sarafanova L.A.* // Food dyes: classification, properties, analysis, application. SPb.: GIOR, 2007. 240 p. [in Russian].
2. Codex STAN 192-1994 Codex general standard for food additives (GSFA). Rome: FAO/WHO Codex Alimentarius Commission, 1995. 475 p.
3. European Parliament and Council Directive 94/36/EC of 30 June 1994 on Colors for Use in Foodstuffs // Official Journal of the European Communities, 1994. L. 237. P. 13.
4. Commission Regulation (EC) No. 884/2007 on Emergency Measures Suspending the Use of E 128 Red 2G as Food Colour // Official Journal of the European Union, 2007. L. 195. P. 8.
5. SanPiN. Requirements for food raw materials and food products. Hygienic standard. Indicators of safety and security for human food raw materials and food products. Approved by Ministry of Public Health of the Republic of Belarus, June 21, 2013 [in Russian].
6. TR CU 029/2012 Safety requirements for food additives, flavouring agents and processing aids. Eur. Econ. Commiss. Minsk: Gosstandart: BelGISS, 2014. 272 p. [in Russian].
7. Electronic Code of Federal Regulations e-CFR. https://ecfr.io/Title-21/cfr74_main (accessed 01.03.2019).
8. GOST [State Standard] 33406-2015. Production of alcoholic drinks, soft drinks and juice, flavoring additives. Determination of content of synthetic dyes by high-performance liquid chromatography. Minsk: Gosstandart, 2016. 16 p. [in Russian].

9. GOST [State Standard] 31504-2012. Milk and milk products. Determination of preservation agents and dyes by HPLC. Minsk: Gosstandart, 2015. 16 p. [in Russian].
10. MVI MN 2399-2005. Method of determining synthetic dyes in alcoholic and non-alcoholic drinks with high-performance liquid chromatography. Certificate of Attestation No. 380/2005 of 07.12.2005. Minsk: Repub. Scientific Practical Center of Hygiene, 2005. 15 p. [in Russian].
11. Instructions for use Reg. No. 108-1006, approved 05.01.2007. Method of determination of synthetic dyes in confectionery and bakery products, dairy products, juices, biologically active and food additives with HPLC. Minsk: Repub. Scientific Practical Center of Hygiene, 2005. 11 p. [in Russian].
12. *de Araujo Siqueira Bento W., Lima B.P., Paim A.P.S.* // Food Chemistry. 2015. V.183. P. 154. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.050.
13. *Hong M.N., Suh H.J., Lee O.H., Chun H.S., Lee C.* // Journal of International Scientific Publications: Agriculture and Food. 2014. V. 2. P. 68.
14. *Kiseleva M.G., Pimenova V. V., Eller K. I.* // Journal of Analytical Chemistry. 2003. V. 58. No. 7. P. 685. DOI: 10.1023/A:1024716322120.
15. *Vlase L., Muntean D., Cobzac S.C., Filip L.* // Rev. Roum. Chim. 2014. V. 59. No. 9. P. 719.
16. *Minioti K.S., Sakellariou C.F., Thomaidis N.S.* // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 583. No. 1. P. 103. DOI: 10.1016/j.aca.2006.10.002.
17. *Mazdeh F.Z., Khorrami A.R., Moradi-Khatoonabadi Z. et al.* // Trop. J. Pharm. Res. 2016. V. 15. No. 1. P. 173. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/tjpr.v15i1.24>.
18. *Lehotay J., Pagáčiková D.* // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. 2015. V. 38. No. 5. P. 579. DOI: 10.1080/10826076.2014.922473.
19. *Kirschbaum J., Krause C., Bruckner H.* // Eur. Food Res. Technol. 2006. V. 222. No. 5. P. 572.
20. *Kucharska M., Grabka J.* // Talanta. 2010. V. 80. P. 1045. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.032>.

ВНЕДРЕНИЕ РЕГИСТРА ВЫБРОСОВ И ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

*В. В. Мустафина, Н. М. Анисимова, Ю. Н. Душкина**

Центр «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», г. Алматы, Казахстан
*e-mail: csd.yuliya@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Описан процесс создания и внедрения в Казахстане регистра выбросов и переноса загрязнителей (РВПЗ) как базы данных по выбросам и переносу потенциально опасных химических веществ. Правовой основой для его создания является Протокол о регистрах выбросов и переноса загрязнителей, принятый к Орхусской Конвенции в 2003 г., согласно которому присоединившиеся страны должны разработать и внедрить национальный регистр в легкодоступном для общества формате. Протокол охватывает 64 вида деятельности, сгруппированных по отраслям, и 86 загрязняющих веществ и групп веществ. Проанализированы составляющие государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей Республики Казахстан, этапы его внедрения и подготовительная работа, проведенная для успешного функционирования системы РВПЗ. Особое внимание уделено перечню загрязняющих веществ, которые необходимо включать в отчетность РВПЗ предприятий-природопользователей. РВПЗ планируется разместить на интернет-портале для свободного доступа всем заинтересованным лицам.

Ключевые слова: регистр выбросов и переноса загрязнителей республики Казахстан, загрязнение, загрязнители, потенциально опасные химические вещества, стойкие органические загрязнители.

IMPLEMENTATION OF POLLUTANT RELEASE AND TRANSFER REGISTER IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

*V. V. Mustafina, N. M. Anisimova, and Yu. N. Dushkina**

The Center “Cooperation for Sustainable Development of the Republic of Kazakhstan”, Almaty, Kazakhstan
*e-mail: csd.yuliya@gmail.com

Received April 20, 2019

Abstract – The paper describes specific aspects concerning creation and implementation of Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) in the Republic of Kazakhstan, PRTR is known as a database on emissions and transfer of potentially hazardous chemicals. The legal basis for its creation is provided by the Protocol on Pollutant Release and Transfer Registers adopted by the Aarhus Convention in 2003, which obliges signatory countries to develop and implement a national register in an easily accessible format. The protocol covers 64 kinds of causing pollution sources of activities grouped by branches of industry and 86 pollutants and groups of hazardous substances. The integral parts of the State Pollutant Release and Transfer Register of the Republic of Kazakhstan are analyzed, the steps required for its implementation and the preliminary work carried out for successful operation of the PRTR system are highlighted. Particular attention is paid to the list of pollutants that should be included into PRTR reports of natural resource users of the country. The PRTR is going to be placed at the Internet portal and will be available on free for all interested parties.

Keywords: pollutant release and transfer register of the republic of Kazakhstan, pollution, pollutants, potentially hazardous chemicals, persistent organic pollutants.

ВВЕДЕНИЕ

Регистры выбросов и переноса загрязнителей (РВПЗ) рассматриваются мировым сообществом как важное средство информационного обеспечения защиты прав людей на экологически благополучную природную среду. Системы РВПЗ, действующие во многих странах мира, стали новым средством регулирования загрязняющих веществ, особенно тех, которые несут опасность для здоровья и жизни граждан.

Правовой основой функционирования систем РВПЗ в странах мира является Протокол о регистрах выбросов и переноса загрязнителей, принятый к Конвенции о доступе к информации, участии общественности в процессе принятия решений и доступе к правосудию по вопросам, касающимся окружающей среды (Орхусской Конвенции) [1].

К Протоколу о РВПЗ, принятому в 2003 году и вступившему в силу в 2009 году, присоединились порядка 40 государств. Республика Казахстан решает вопрос ратификации данного международного соглашения. Вместе с тем, начиная с 2016 года, в стране проводится работа по внедрению государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей (ГРВПЗ).

Протокол определяет РВПЗ как структурированную и компьютеризированную базу данных, обеспечивающую сбор и хранение представленной информации о загрязнителях и их переносе за десять отчетных лет, доступную для общественности посредством электронного доступа. Протокол установил необходимость предоставления предприятиями (источниками загрязнения) информации о выбросах и переносе загрязнителей в воздух, землю и воду по 64 видам деятельности.

Протокол о РВПЗ охватывает 64 вида деятельности, которые сгруппированы по отраслям, и включает 86 загрязняющих веществ (ЗВ) и групп веществ. Выделены такие вещества, как парниковые газы, стойкие органические загрязнители, тяжелые металлы, канцерогены, вещества, вызывающие кислотные дожди. Среди групп веществ определены: общий органический углерод, галогенизированные органические соединения, фенолы, твердые частицы ($ТЧ_{10}$), диоксины, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), цианиды, фториды, неметановые летучие органические соединения (НМЛОС), перфторуглероды (ПФУ) и гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), а также основные индивидуальные загрязнители. Данные группы могут охватывать тысячи отдельных веществ [1].

В Протоколе о РВПЗ указаны конкретные объекты загрязнения и точечные источники, имеющиеся на объектах. Кроме того, приводится обоснование приведения информации по диффузным источникам загрязнений, а также данных о переносах загрязнителей. При этом обязательным условием является предоставление предприятиями информации в виде обязательной периодической (1 раз в год) отчетности в виде стандартизированных данных. На рисунке 1 и 2 представлены схемы двух вариантов объектов, которые должны предоставлять отчетность по РВПЗ согласно Протоколу.

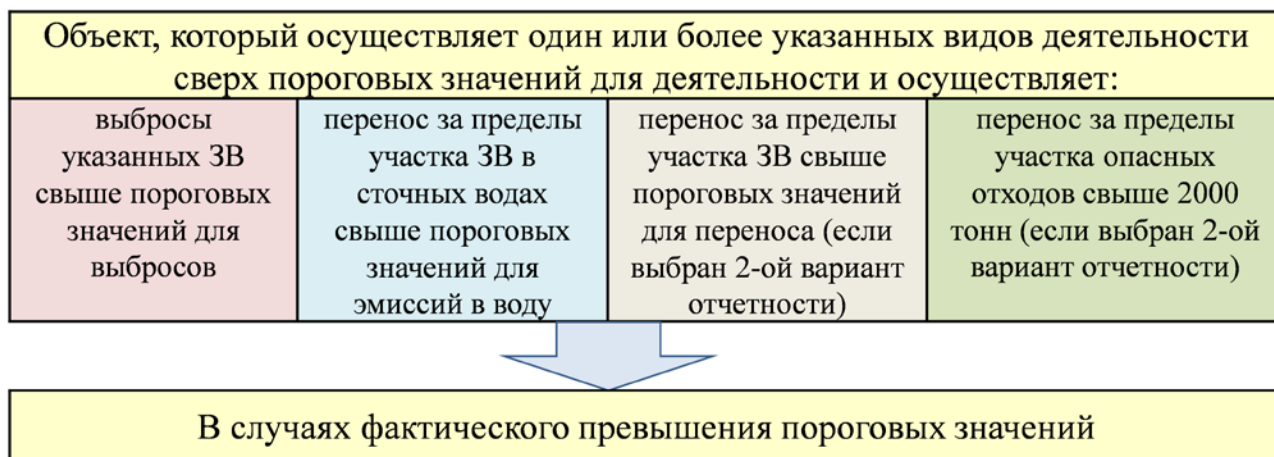


Рис. 1. Первый вариант предоставления отчетности согласно Протоколу РВПЗ.

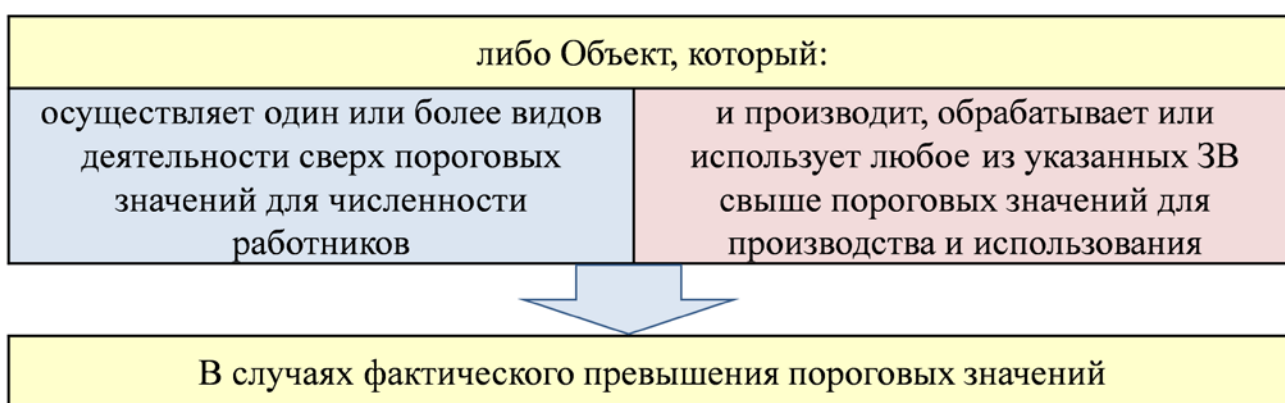


Рис. 2. Второй вариант предоставления отчетности согласно Протоколу РВПЗ.

Следует отметить, что каждая присоединившаяся к Протоколу страна, должна разработать и внедрить национальный регистр в формате, представляющем собой интернет-ресурс с размещением дополнительной информации о вредном воздействии загрязнителей на человека и элементы окружающей среды. Важным пунктом является то, что Протокол о РВПЗ как рабочий инструмент включен в программу Стратегического подхода международного регулирования химикатов (СПМРХ) в 2006 году в Дубае при утверждении Глобального Плана Действий [2]

Помимо Орхусской конвенции, Протокол о РВПЗ связан с такими важными международными соглашениями, как Роттердамская конвенция о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных химических веществ и пестицидов в международной торговле [3], Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением [4], Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях [5], Минаматская конвенция о ртути [6]. Поэтому внедрение системы РВПЗ облегчит отчетность Республики Казахстан о выполнении международных требований этих конвенций.

В целом регистр выбросов и переноса загрязнителей представляет собой дополнительный инструмент для решения экологических проблем путем

получения информации об эмиссиях загрязняющих веществ и, в конечном итоге, будет способствовать снижению давления на уровни загрязнения.

ПОДГОТОВКА К СОЗДАНИЮ РВПЗ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

Внедрение в Казахстане регистра выбросов и переноса загрязнителей предполагает создание базы данных по эмиссии потенциально опасных химических веществ, их учету, анализу, мониторингу с целью дальнейшего принятия соответствующих мер по контролю, снижению и предотвращению загрязнения окружающей среды.

Работа по созданию и внедрению государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей в Казахстане ведется с 2005 года. В этот период была образована рабочая группа по разработке плана действий для практического внедрения документа «Экологический мониторинг промышленных объектов в Республике Казахстан. Концепция реформы». Значительный вклад в проект внесли неправительственные организации (НПО). Они проводили работу среди населения по разъяснению необходимости мониторинга предприятий и создания реестра загрязняющих веществ, рассмотрели и проанализировали нормативно-правовую базу, а также возможности применения международного опыта в стране.

С 2007 года НПО в сотрудничестве с Программой по химической безопасности Центра «Эко-Согласие» осуществляли в Центральной Азии совместный проект, направленный на достижение цели 2020 г. «Будущее без токсичных веществ!» [7].

В 2009 году был реализован проект «Усиление общественного участия в Орхусском процессе и содействие составлению регистра выбросов и переноса загрязнителей». Основная цель проекта заключалась в составлении пилотного РВПЗ для выработки рекомендаций по разработке национального регистра. Это был первый опыт составления версии государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей.

С февраля 2011 года Национальным Орхусским центром Казахстана, Информационно-аналитическим центром охраны окружающей среды Министерства энергетики Республики Казахстан и Центром ОБСЕ в Нур-Султане реализуется проект «Продвижение Протокола о Регистрах выбросов и переноса загрязнителей к Орхусской конвенции в Республике Казахстан».

В 2013 году на сайте Орхусского центра [8] на добровольной основе были размещены отчеты по РВПЗ от пяти крупных предприятий-природопользователей республики Казахстан (АО «АрселорМиттал Темиртау», АО «Интергаз Центральная Азия», ТОО (Товарищество с ограниченной ответственностью) «КазАзот», ТОО «КазФосфат», ТОО «КазЦинк»). В 2014 и 2015 гг. информацию по загрязнителям для базы регистра представили сорок крупных предприятий Казахстана, в том числе такие крупные компании, как АО «КазМунайГаз», АО «Астана Энергия», ТОО «Корпорация Казахмыс» и др. В 2016 году информацию для отчетности по РВПЗ представили пятьдесят крупных природопользователей страны.

В 2016 году началась работа по выполнению проекта «Глобальный проект по реализации Регистра Выбросов и Переноса Загрязнителей (РВПЗ) в качестве инструмента для отчетности Стойких Органических Загрязнителей (СОЗ), распространение и повышение осведомленности для Республики Казахстан». Это совместный проект UNITAR (United Nations Institute for Training and Research) и информационно-аналитического центра охраны окружающей среды Министерства энергетики Республики Казахстан. Основным исполнителем этого проекта выступает Центр «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», в том числе авторы данной статьи. Главная цель проекта - повышение потенциала и улучшение доступа общественности к информации по РВПЗ, экспертная поддержка ратификации Протокола о РВПЗ.

В рамках создания национальной системы РВПЗ внесены поправки в действующее законодательство в области охраны окружающей среды, где определены принципы и регулирующие требования к ведению Государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей (ГРВПЗ), порядок и объем предоставления экологической информации предприятиями-природопользователями.

В рамках этой работы 8 апреля 2016 года Законом Республики Казахстан № 491-V внесены изменения и дополнения в Экологический кодекс Республики Казахстан. В частности, статьей 160 предусматривается ведение Государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей (ГРВПЗ). В документе определено, что «ГРВПЗ – структурированная база данных о состоянии эмиссий и загрязнения окружающей среды, размещенная в открытом доступе, которая ведется уполномоченным органом в области охраны окружающей среды в целях обеспечения прозрачности» [9].

Для практического осуществления ведения ГРВПЗ были разработаны Правила ведения Государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей. Согласно этому документу, в Республике Казахстан с 1 января 2017 г. природопользователи, имеющие объекты I категории, должны предоставлять информацию для внесения в РВПЗ [10]. Под такими предприятиями подразумеваются те, которые имеют «виды деятельности, относящиеся к 1 и 2 классам опасности согласно санитарной классификации производственных объектов, а также разведка и добыча полезных ископаемых, кроме общераспространенных» [9]. Всего таких предприятий в Казахстане насчитывается более двух тысяч.

Система РВПЗ требует от предприятий отчетности государственным службам по данным о количествах, включенных в списки регистра, химических веществ, выбрасываемых в атмосферу, воду и почву или переданных предприятиям, занятым в сфере обработки отходов.

Для обеспечения общественности доступа к информации информационно-аналитический центр охраны окружающей среды (ИАЦ ООС) разработал портал, который максимально автоматизирует процесс ведения РВПЗ [11]. Портал включает достоверные данные о загрязняющих веществах,

их предельно-допустимых концентрациях (ПДК) и влиянии на здоровье людей и окружающую среду, информацию по выбросам и переносам загрязнителей.

Портал пока работает в пилотном режиме. После отработки всех технических деталей ресурс будет доступен для любого заинтересованного лица, обеспечивать доступ к конкретной экологической информации практически без каких-либо ограничений благодаря бесплатному электронному доступу.

Для разъяснения и облегчения составления отчетности по РВПЗ Центром «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан» были разработаны проекты Национальных руководств по методам оценки для ключевых и приоритетных секторов по выбросам загрязняющих веществ в атмосферный воздух, по переносу загрязняющих веществ в сточные воды, по переносу загрязняющих веществ в почву и отходы. При этом ключевыми и приоритетными секторами Республики Казахстан на первом этапе внедрения РВПЗ были определены такие отрасли промышленности, как энергетическая, нефтеперерабатывающая, металлургическая, горнодобывающая и химическая. В частности, установлены перечни химических веществ и групп веществ, эмиссии которых наиболее характерны для той или иной отрасли промышленности, они должны быть рассчитаны, измерены и включены в отчетность.

В связи с тем, что население, общественность, специалисты предприятий, работники госорганов, НПО не обладают информацией о РВПЗ, была проведена соответствующая работа по обучению. В крупных городах Казахстана были проведены обучающие семинары, разработаны учебные модули для различных целевых групп (для промышленных предприятий, госорганов, СМИ и НПО).

Таким образом, информация, заключенная в регистре, поможет выявить те виды деятельности, которые ведут к загрязнению окружающей среды и, соответственно, принять действенные меры нормативного и практического характера по их устранению.

Кроме того, для промышленных предприятий появляется стимул по улучшению результативности и эффективности их деятельности, внедрению экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий.

ВКЛЮЧЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РВПЗ

Перечень опасных веществ, которые должны быть включены в отчетность по РВПЗ в Республике Казахстан, установлен и приведен в «Правилах ведения государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей» [10]. Предприятия-природопользователи должны отчитываться по объему фактических эмиссий загрязняющих веществ в атмосферный воздух для 59 веществ и категорий веществ, в водные объекты – для 61 вещества.

Установленные перечни загрязняющих химических веществ соответствуют перечню, установленному Протоколом РВПЗ. В результате обсуждения с представителями крупных компаний были приняты рекомендации дополнительно включить в перечни химических веществ по

воздуху: формальдегид, фенолы, хром и его соединения, сероводород, бензапирен, твердые частицы (указаны отдельно); по воде: хлор и неорганические соединения в виде HCl. Рекомендации были доведены до сведения уполномоченного органа по охране окружающей среды для внесения поправок в нормативно-правовые акты.

Для облегчения процесса предоставления отчетности предприятиями и получения более полных и достоверных данных планируется утвердить рекомендуемый перечень загрязняющих веществ для отраслей промышленности. Проект данного перечня представлен в Руководстве по осуществлению Протокола о регистрах выбросов и переноса загрязнителей к Орхусской Конвенции. Перечень представлен в таблице 1.

Таблица 1. Рекомендуемый перечень загрязняющих веществ по секторам для отчетности по РВПЗ

Загрязнитель	Отрасли промышленности				
	Нефтеперерабатывающая	Энергетическая	Металлургическая	Горнодобывающая	Химическая
Оксид углерода (CO), Диоксид углерода (CO ₂), Неметановые летучие органические соединения, Оксиды азота (NO _x /NO ₂), Оксиды серы (SO _x /SO ₂)	a	a	a	a	a
Метан (CH ₄)	a	a			a
Гидрофторуглероды			a	a	
Закись азота (N ₂ O)	a	a			a
Аммиак (NH ₃)			a		a
Перфторуглероды			a		a
Общее количество азота				wo	wo
Общее количество фосфора				wo	wo
Гидрохлорфторуглероды			a	a	a
Галогены			a	a	a
Мышьяк, кадмий, хром, медь, ртуть, никель, свинец, цинк	aw	aw	awo	awo	awo
ПХДД + ПХДФ (диоксины + фураны) (в эквивалентах токсичности)	a	a	a	a	awo
Общий органический углерод (ООУ) (в виде общего углерода или ХПК/3)	wo	wo	wo	wo	awo
Твердые частицы ТЧ ₁₀	a	a	a	a	a
Хлорфторуглероды					
Шестифтористая сера (SF ₆)					

*Примечание: a = выбросы в атмосферу, w = выбросы в воду, o = перенос за пределы участка, ХПК – химическое потребление кислорода; ПХДД – полихлорированные дибензодиоксины; ПХДФ – полихлорированные дибензофураны.

В настоящее время предприятия-природопользователи представляют отчетность не по всем веществам, указанным в перечнях, а по тем, которые включены в их разрешения на эмиссии, и по которым они осуществляют производственный экологический контроль. Это связано с тем, что отсутствуют методики определения или методические указания по расчету отдельных загрязняющих веществ. В ходе обсуждения с заинтересованными сторонами было принято решение о разработке соответствующих методик для того, чтобы в ближайшем будущем промышленные предприятия могли отчитываться по всем загрязнителям.

Среди вопросов, обсуждавшихся с представителями предприятий-природопользователей, особое внимание было уделено проблеме включения в перечень загрязняющих веществ из группы стойких органических загрязнителей (СОЗ). Казахстан ратифицировал Стокгольмскую конвенцию о стойких органических загрязнителях [12] и должен выполнять все ее требования, в том числе по сокращению, прекращению производства, использованию, выбросам, хранению и уничтожению имеющихся запасов стойких органических загрязнителей.

Вместе с тем, в стране еще остаются источники загрязнения типа СОЗ, а именно: непригодные к использованию в сельском хозяйстве пестициды на основе СОЗ и тара из-под них; промышленное и транспортное оборудование, содержащее СОЗ; применяющиеся в промышленном производстве технологии, которые ведут к непреднамеренному образованию СОЗ; использование процессов открытого горения, в результате которых образуются высокотоксичные диоксины и фураны.

В этой связи включение СОЗ в перечень загрязняющих веществ РВПЗ является актуальной задачей. Центр «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан» на основе Методического руководства UNEP (United Nations Environmental Programme) по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов, фуранов и других непреднамеренно образующихся СОЗ разработал проект методики расчетов стойких органических соединений, который находится на стадии согласования с исполнительными органами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регистр выбросов и переноса загрязнителей, размещенный на интернет-портале и открытый для доступа всем заинтересованным сторонам, может значительно снизить уровень обращений населения за экологической информацией о загрязнениях и, соответственно, уменьшить соответствующую нагрузку государственных природоохранных органов.

Используя РВПЗ, граждане Казахстана могут узнать информацию о загрязнениях в местах своего проживания, решить для себя вопросы охраны здоровья, размещения детей в детских дошкольных и школьных учреждениях или переезда в другие районы проживания.

Кроме того, с помощью информации, содержащейся в РВПЗ, население может активизировать работу по оценке природоохранной деятельности предприятий, которые вносят значительный вклад в загрязнение, оказывать на

них давление, участвовать в принятии решений по экологическим вопросам, мотивировать компании к снижению уровня загрязнений и проведению более эффективных природоохранных мероприятий.

РВПЗ может стать также эффективным инструментом в реализации в республике Казахстан положений Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, а также, в случае присоединения, положений Минаматской конвенции о ртути.

Таким образом, внедрение государственной системы РВПЗ в Республике Казахстан и выполнение последовательных шагов по присоединению к Протоколу о РВПЗ обеспечат прозрачность и доступность экологической информации для всех заинтересованных лиц, что будет способствовать реализации положений Орхусской Конвенции и других соглашений в области химической безопасности. В целом, проведенные и планируемые мероприятия помогут достижению целей и задач Концепции вышеупомянутой конвенции и будут способствовать переходу страны к «зеленой» экономике.

Список литературы:

1. https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/pp/prtr/Protocol%20texts/PRTR_Protocol_r.pdf (дата обращения 17.04.2019).
2. http://www.saicm.org/Portals/12/Documents/saicmtxts/New%20SAICM%20Text%20with%200ICCM%20resolutions_E.pdf (дата обращения 17.04.2019).
3. <http://www.pic.int/Portals/5/download.aspx?d=UNEP-FAO-RC-CONVTEXT-2017.Russian.pdf> (дата обращения 17.04.2019).
4. <http://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW-IMPL-CONVTEXT.Russian.pdf> (дата обращения 17.04.2019).
5. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-2017.Russian.pdf> (дата обращения 17.04.2019).
6. http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_Russian.pdf (дата обращения 17.04.2019).
7. <http://www.greenwomen.kz/pdf/future.pdf> (дата обращения 17.04.2019).
8. <http://ecogofond.kz/> (дата обращения 17.04.2019).
9. Экологический кодекс Республики Казахстан, Указ Президента Республики Казахстан от 9 января 2007 года, № 212-III.
10. Правила ведения Государственного регистра выбросов и переноса загрязнителей, утвержденные приказом и.о. Министра энергетики Республики Казахстан от 10 июня 2016 года № 241.
11. <https://prtr.kz/v1.0/www/index.php?lang=ru> (дата обращения 17.04.2019).
12. Закон Республики Казахстан «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» от 7 июня 2007 года № 259.

References:

1. https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/pp/prtr/Protocol%20texts/PRTR_Protocol_r.pdf (accessed 17.04.2019).
2. http://www.saicm.org/Portals/12/Documents/saicmtxts/New%20SAICM%20Text%20with%200ICCM%20resolutions_E.pdf (accessed 17.04.2019).
3. <http://www.pic.int/Portals/5/download.aspx?d=UNEP-FAO-RC-CONVTEXT-2017.Russian.pdf> (accessed 17.04.2019).

4. <http://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW-IMPL-CONVTEXT.Russian.pdf> (accessed 17.04.2019).
5. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-2017.Russian.pdf> (accessed 17.04.2019).
6. http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_Russian.pdf (accessed 17.04.2019).
7. <http://www.greenwomen.kz/pdf/future.pdf> (accessed 17.04.2019).
8. <http://ecogofond.kz/> (accessed 17.04.2019).
9. Environmental Code of the Republic of Kazakhstan, Decree of the President of the Republic of Kazakhstan dated January 9, 2007, No. 212-III.
10. Guide for Maintaining the State Pollutant Release and Transfer Register, approved by the order of the Minister of Energy of the Republic of Kazakhstan dated June 10, 2016, No. 241.
11. <https://prtr.kz/v1.0/www/index.php?lang=ru> (accessed 17.04.2019).
12. On Ratification of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Law of the Republic of Kazakhstan of June 7, 2007, No. 259.

Общая информация по химической безопасности

УДК 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2019.1.15014

**ОБЗОР СИТУАЦИИ С ПОЛИХЛОРИРОВАННЫМИ БИФЕНИЛАМИ В
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ**

О. В. Печенюк

НПО «Независимая экологическая экспертиза», г. Бишкек, Кыргызская республика,
e-mail: op_67@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – В статье обобщена информация о положении дел в Кыргызской республике (КР) в отношении полихлорированных бифенилов (ПХБ) – стойких органических загрязнителей (СОЗ), представляющих собой наиболее опасные химические соединения, которые негативно влияют на здоровье людей и окружающую среду и, согласно Стокгольмской конвенции о СОЗ, должны подлежать полной ликвидации. Источниками ПХБ в КР являются импортированные ранее промышленные продукты – электротехническое оборудование, трансформаторные масла, лакокрасочные материалы, различные смазки и т.п. В рамках Национального плана выполнения Кыргызстаном Стокгольмской конвенции в КР в 2006-2015 гг. была проведена инвентаризация оборудования, содержащего ПХБ, итоги которой суммированы в статье. Отмечается, что в настоящий момент для КР отсутствует возможность вывоза ПХБ-содержащего оборудования и масел в другие страны для утилизации, к тому же не решена проблема организации центрального склада временного хранения опасных отходов. Подчеркивается необходимость принятия на уровне правительства решений об утилизации ПХБ-содержащих отходов на территории республики. При этом целесообразным было бы рассмотреть исключительно варианты использования технологий безобжиговой утилизации отходов, содержащих СОЗ, вместо применения более затратного и менее экологичного способа сжигания отходов.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, полихлорированные бифенилы, Стокгольмская конвенция, Кыргызстан.

**SURVEY ON CURRENT SITUATION CONCERNING
POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE KYRGYZ REPUBLIC**

O. V. Pechenyuk

Independent Environmental Expertise, Non-Governmental Organization, Bishkek, Kyrgyz
Republic, e-mail: op_67@mail.ru

Received April 20, 2019

Abstract – The survey summarizes information on the current situation in the Kyrgyz Republic (KR) with regard to polychlorinated biphenyls (PCBs) – persistent organic pollutants (POPs) – the most dangerous chemical compounds that adversely affect human health and the environment and, according to the Stockholm Convention on POPs, need to be completely eliminated. Sources of PCBs in the KR are previously imported industrial products, i.e. electrical facilities, transformer oils, paints, various lubricants, etc. According to the National Implementation Plan of the Stockholm Convention by Kyrgyzstan, an inventory of PCB-containing equipment has been conducted in the Kyrgyz Republic in 2006-2015. The results of inventory are summarized and examined critically. It is emphasized that at the moment the Kyrgyz Republic has no possible way of exporting PCB-containing equipment and oils to other countries for disposal, moreover, a problem of organizing a central warehouse for temporary storage of hazardous waste has not been solved yet. The necessity of making decisions at the government level referring to the disposal of PCB-containing

waste in the KR is underlined. To this end, it would be advisable to consider exclusively options for using technologies of unburned disposal of POPs-containing waste, instead of using a more costly and less environmentally friendly method of waste incineration.

Keywords: persistent organic pollutants, polychlorinated biphenyls, Stockholm Convention, Kyrgyzstan.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие о стойких органических загрязнителях (СОЗ) было впервые введено в Стокгольмской конвенции, сформулированной в 2001 г. и вступившей в силу в 2004 г. [1, 2]. СОЗ представляют собой наиболее опасные химические соединения, причиняющие вред здоровью людей и окружающей среде. В Стокгольмской конвенции содержится постоянно обновляемый список СОЗ (приложения *A, B и C*), в который входят конкретные соединения и группы соединений преднамеренного и непреднамеренного производства, подлежащие либо полному запрету (включая ликвидацию), либо ограничению.

На сегодняшний день Стокгольмскую конвенцию ратифицировали 152 страны [1]. Кыргызская Республика ратифицировала Стокгольмскую конвенцию о стойких органических загрязнителях в 2006 г. [3]. Распоряжением Правительства КР от 3 июля 2006 г. за № 371-р был одобрен Национальный план выполнения Кыргызской Республикой Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях [4].

СВОЙСТВА И ОПАСНОСТЬ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) (в некоторых источниках – полихлорированные дифенилы (ПХД)) включены в список СОЗ Стокгольмской конвенции (приложения *A и C*). Они относятся к классу синтетических органических химических веществ, которые благодаря своей химической стойкости и отличным техническим характеристикам широко применялись для производства различной технической продукции. Начиная с 1929 г., и вплоть до прекращения их промышленного выпуска в 1986 г., в мире было произведено в общей сложности около 2 млн т ПХБ. Первоначально применение ПХБ позволяло решать многие вопросы, связанные с обеспечением пожарной безопасности, прежде всего, в энергетическом секторе промышленности. Следует отметить, что при этом они вообще не рассматривались как опасные вещества.

Молекула ПХБ состоит из двух бензольных колец, соединенных между собой связью С-С, кольца имеют заместители – от одного до десяти атомов хлора в орто-, мета- или пара- положениях (рис. 1). Известны 209 индивидуальных конгенов ПХБ, отличающихся числом и положением атомов хлора в молекуле (I), имеющих общую формулу: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где $n = 1-10$.

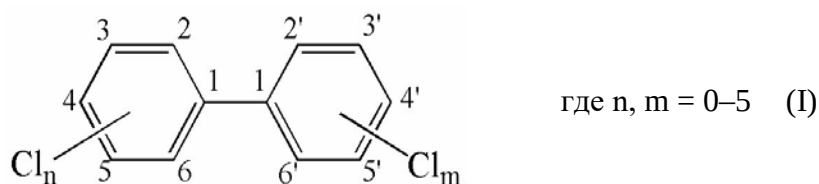


Рис. 1. Структура молекулы полихлорированных бифенилов.

ПХБ обладают комбинацией уникальных физических и химических свойств: исключительными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, отличной адгезионной способностью [5]. Этим и было обусловлено их широчайшее применение в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, гидравлических жидкостей, теплоносителей и хладагентов, смазочных масел, компонентов красок, лаков и клеевых составов, пластификаторов и наполнителей для пластмасс и эластомеров, а также в качестве антипиренов и растворителей [6].

Однако те же самые физико-химические свойства, которые сделали ПХБ полезными в промышленности, сделали их одними из опаснейших веществ для жизни и здоровья живых организмов, а также токсичными загрязнителями окружающей среды. ПХБ характеризуются термической и химической стабильностью, поэтому они также устойчивы к воздействию биотических и абиотических факторов. В окружающей среде ПХБ распространяются различными способами, они способны включаться в глобальный круговорот и перемещаться на большие расстояния. Серьезная опасность ПХБ заключается в их способности передаваться по пищевой цепочке (биоаккумуляция) и накапливаться в жиросодержащих компонентах (биоаккумуляция). Характер и динамика распределения ПХБ в окружающей среде в значительной степени определяются такими их свойствами, как химическая инертность, высокая плотность паров и уникальная способность сорбироваться на частицах. Примечательно, что даже при низких концентрациях ПХБ в компонентах окружающей среды, существует опасность их аккумуляции в живых организмах по всей пищевой цепочке, в том числе и в организме человека. К настоящему времени установлено, что ПХБ обладают четко выраженным эмбриотоксическим и потенциальным канцерогенным действиями. Особо опасное их влияние заключается в мутагенном действии.

Хотя применение ПХБ в хозяйственной деятельности постепенно сокращается, они продолжают загрязнять окружающую среду, и в настоящее время эти токсичные продукты, распространились по всему земному шару [7]. По мере включения ПХБ в биологические пищевые цепи происходит прогрессивная потеря низкохлорированных компонентов благодаря их селективной биотрансформации. В результате в организмах человека и животных накапливаются опасные высокохлорированные ПХБ [8].

По данным Всемирной организации здравоохранения [9], основными путями поступления ПХБ в окружающую среду являются следующие:

- испарения из пластификаторов;
- выделение при сжигании бытовых и промышленных отходов, а также при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования, в котором используются ПХБ;
- утечки с другими промышленными отходами; вывоз ПХБ на свалки и поля аэрации;

- другие неконтролируемые пути.

Стокгольмская конвенция ставит перед странами-участниками задачу полного постепенного отказа от ПХБ. ПХБ должны быть изъяты из обращения и удалены экологически безопасным образом. Партии отходов, содержащих эти соединения, следует минимизировать путем изоляции отходов и их выделения из источника, не допуская их смешивания с другими отходами и загрязнения последних.

СИТУАЦИЯ С ПХБ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ

В рамках подготовки Национального плана выполнения Кыргызской Республикой Стокгольмской конвенции о СОЗ [4], был начат проект ГЭФ/ЮНЕП (GEF/UNEP)¹ «Содействие Кыргызской Республике в подготовке Национального Плана Выполнения Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» [10]. В рамках этого проекта была проведена предварительная инвентаризация ПХБ-содержащего оборудования и отходов.

В Кыргызской республике ПХБ никогда не производились и всегда импортировались, в первую очередь, в качестве диэлектрической жидкости для крупногабаритного электрического оборудования. Кроме того, эти вещества на территорию республики могли поступать в составе электротехнического оборудования, трансформаторных масел, лакокрасочных материалов, различных смазок. Электрическое оборудование, которое предположительно является основным источником ПХБ в Кыргызской Республике (КР), выпускалось в Российской Федерации, Казахстане, Армении и Узбекистане в период между 1958 и 1993 гг. Традиционно это оборудование характеризуется конкретным применением и четко определенными спецификациями, которые могут быть идентифицированы посредством маркировки производителей. ПХБ также могли входить в состав красок, смазочных материалов, полимеров. Помимо основных источников загрязнения, выбросы ПХБ могут образовываться, аналогично диоксидам, из полиароматических соединений, либо из углеродсодержащих соединений в присутствии хлора, а также могут быть продуктами неполного сгорания топлива, содержащего примеси ПХБ.

Результаты инвентаризации ПХБ-содержащего оборудования в КР

Первая предварительная инвентаризация была проведена в 2006 г., основное внимание при этом было уделено наличию ПХБ в составе электротехнического оборудования и трансформаторных масел. В связи с тем, что точных данных по объему накопленного на территории страны электротехнического оборудования, трансформаторных масел и других материалов, содержащих ПХБ, нет, то выявление оборудования, потенциально содержащего ПХБ, проводилось по типу и наименованию оборудования, а также по марке масел.

Согласно итогам предварительной инвентаризации в КР [4], кадастровое (инвентарное) количество такого оборудования составляло:

¹ GEF – Global Environment Facility, UNEP – United Nations Environment Programm

- трансформаторов - 19230 единиц; трансформаторных масел 14285,435 т; запасов трансформаторных масел - 139,662 т;
- конденсаторов - 2373 единицы; конденсаторных масел - 24,407 т.

Электротехническое оборудование и масла используются в энергетике, угольной, металлургической промышленности, машиностроении и производстве строительных материалов. Основная часть электротехнического оборудования и масел сосредоточена в энергетическом секторе. При первой инвентаризации выборочно, исходя из типа и наименования оборудования, было выявлено:

- два трансформатора марки ТНЗ 1000/10 с содержанием ПХБ-содержащего материала - 2,2 т (в городе Токмок на ОсОО (Общество с ограниченной ответственностью) «Интергласс»);
- 789 конденсаторов марок КС-2, КС-2А, КСК с массой ПХД-содержащего материала 18,8 т. Большинство из них имеет срок службы более 25–30 лет.

Места размещения на территории Кыргызской республики ПХБ-содержащих конденсаторов и трансформаторов приведены на картах в разделах «Трансформаторы, содержащие ПХД» и «Конденсаторы, содержащие ПХД» по ссылке: <http://tailing.in.kg> [10].



Анализ методом хромато-масс-спектрометрии проб трансформаторного масла из этих двух трансформаторов показал, что только в одном из них находилось ПХБ-содержащее масло. Наличие или отсутствие ПХБ в остальных трансформаторах, трансформаторных и конденсаторных маслах, запасах и отходах невозможно было определить достоверно, исходя только из типа оборудования или марки масла. Отсутствуют какие-либо сведения об использованных методах экологически безопасной утилизации выведенного из эксплуатации оборудования и масел, а также о способах устранения последствий протечек масла на грунт. Существует большая вероятность того, что масла, используемые в трансформаторах, а также масла, имеющиеся в запасах, могут быть загрязнены ПХБ при перекрестном загрязнении во время ремонта или замены масел.

Вторая инвентаризация проводилась более детально и проходила в два этапа: 1 этап проводился в 2008–2009 гг. в рамках гранта ГЭФ по разработке проекта ПРООН/ГЭФ² «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане»; 2 этап – в рамках реализации самого проекта.

На первом этапе Государственной инспекцией по энергетике и газу был составлен инвентарный список ПХБ-содержащего электрооборудования:

- двадцать два находящихся в эксплуатации трансформатора ТНЗ, расположенные на различных предприятиях по всей стране, которые содержат согласно инвентарному учету 96 т материалов, требующих дезактивации и/или утилизации в будущем, в том числе примерно 32 т ПХБ масла;

² ПРООН – Программа развития ООН

- восемь из вышеназванных трансформаторов номинально находятся в рабочем состоянии, но не используются³. Два трансформатора находятся в опасном месторасположении;
- два трансформатора ТНЗ были переаправлены минеральным маслом и введены в эксплуатацию. Данные о сливе и утилизации масла отсутствуют. Еще два трансформатора ТНЗ были предварительно определены как снятые с эксплуатации и находящиеся на хранении (данные впоследствии не подтвердились);
- выявлены пятьдесят четыре участка, на которых проводился ремонт и техническое обслуживание электротехнического оборудования, что является основанием отнесения их к территориям, потенциально загрязненным ПХБ;
- было выявлено 1458 работающих силовых конденсаторов. Согласно инвентарному учету, это составляет 83 т материалов, содержащих примерно 34,5 т масел ПХБ, которые требуют утилизации в будущем. Складирования выбывших из эксплуатации конденсаторов не было выявлено, что свидетельствует об отсутствии контроля за оборотом ПХБ-содержащего оборудования;

Отсутствие запасов складированного оборудования, загрязненного ПХБ, обычно объясняется его продажей или сдачей оборудования на лом, что может говорить о торговле подержанным электрическим оборудованием, в том числе оборудованием, содержащим ПХБ. Это происходит из-за отсутствия регулирования и контроля за обращением ПХБ-содержащего оборудования, несмотря на запрет в рамках Стокгольмской [1] и Базельской Конвенций [11].

На втором этапе работы с 2010 г. по 2015 г. в рамках проекта ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане» (Исполнительный Партнер проекта – Министерство энергетики и промышленности КР) было обследовано 250 потенциальных владельцев электрооборудования, определены 52 трансформатора, которые потенциально содержат ПХБ, подтвержденные лабораторными анализами, с концентрацией ПХБ меньше 50 ppm (млн^{-1}), а также 579 конденсаторов, содержащих 34 т ПХБ и находящихся в основном на территории крупных предприятий и компаний, таких как «Национальные электрические сети Кыргызстана» (НЭСК) и Интерглас. Следует особо отметить следующий вывод в итогах инвентаризации: результаты анализов показали содержание ПХБ в пробах ниже 50 ppm (мг/кг), что позволяет отнести это оборудование к условно чистым от ПХБ. Этот вывод будет рассмотрен в следующем разделе. Результаты инвентаризации [10] вошли в проект Обновленного национального плана выполнения Стокгольмской конвенции Кыргызстаном.

Критический анализ итогов инвентаризации и предложения по улучшению учета ПХБ

Результаты итоговой инвентаризации, исключившей трансформаторы из ПХБ-содержащих отходов, можно смело ставить под сомнение. Даже, если

³ Крупные единицы, практически составляющие 70% работающего оборудования и расположенные на химическом и металлургическом предприятии, находящемся в иностранном владении.

предположить, что ПХБ-содержащее масло совтол заменили на минеральное трансформаторное масло, то учитывая то, что в трансформаторе при сливе остается от 5 до 10% совтола (в бумаге, которой обмотаны медные или алюминиевые шины, обмотки, в деревянных распорках, т.к. ни обмотка, ни железный сердечник трансформатора не должны соприкасаться с корпусом), то при заполнении опорожненного трансформатора минеральным маслом, концентрация ПХБ за счет вымывания его из вышеперечисленных частей будет значительно выше, чем 50 ppm. Для того, чтобы снизить концентрацию ПХБ в трансформаторе до 50 ppm, его нужно не просто залить чистым маслом, а несколько раз промыть особым раствором. При этом само оборудование, согласно Базельской и Стокгольмской конвенциям, все равно считается опасными отходами. При обсуждении ситуации с энергоинспекцией было выяснено, что из некоторых ПХБ-содержащих трансформаторов масло никогда не сливалось.

Следует отметить, что часть частных предприятий – владельцев оборудования, не удалось охватить инвентаризацией в силу объективных причин. Доступ на частные объекты и, соответственно к учетным документам, ограничен. Поэтому в действительности количество загрязненного ПХБ оборудования может быть значительно больше представленного в инвентаризации.

Во исполнение пункта (b) части II Приложения А Стокгольмской конвенции, а также в соответствии с постановлением Правительства КР «О мерах по охране окружающей среды и здоровья населения от неблагоприятного воздействия отдельных опасных химических веществ и пестицидов» [12], полихлорированные бифенилы отнесены к веществам, применение которых строго ограничено и, которые находятся под особым контролем. В этой связи и в соответствии с Законом Кыргызской Республики «О порядке проведения проверок субъектов предпринимательства» [13] и Проверочными листами по проверкам субъектов предпринимательства по экологической безопасности [14], в перечень вопросов при проведении проверки за обращением ПХБ входят:

- Инвентаризация отходов и объектов их размещения;
- Установление лимитов на размещение отходов и их виды;
- Соответствие правилам хранения, транспортировки и применения опасных отходов;
- Установление класса опасности и токсичности отходов;
- Соблюдение технического регламента, правил и норм при переработке, хранении отходов на территории предприятия, на каждый вид отходов;
- Наличие паспортов безопасности на опасные отходы;
- Идентификация химических веществ смесей продукции;
- Сведения об опасности химической продукции. Маркировка соответствия Знаков опасности (пиктограмма) межгосударственным стандартам ГОСТ 31340-2007 «Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования»;

- Соблюдение правил хранения, использования, транспортировки и уничтожения химических опасных веществ;
- Соответствие наличия имеющихся химических веществ количеству, указанному в разрешении;
- Состояние учета (прихода и расхода) опасных химических веществ.

Однако в связи с тем, что большинству владельцев оборудования, содержащего ПХБ, ничего не известно не только о вреде ПХБ, но и его содержании в оборудовании и масле, то никаких специальных мер при работе с ПХБ-содержащим оборудованием, а также мер по утилизации ПХБ отходов на предприятиях не предусмотрено. Работники предприятий также не информированы о ПХБ и их влиянии на здоровье [15]. Обслуживающий персонал не осведомлен об опасности для здоровья, исходящей от работы с загрязненными или содержащими ПХБ трансформаторами, конденсаторами и маслами.

При составлении инвентарного списка ПХБ-содержащего электрооборудования, Государственной инспекцией по энергетике и газу было выявлено, что практически на всех предприятиях не ведутся учетные записи о имеющемся в наличии ПХБ-содержащем оборудовании, а также о вышедшем из эксплуатации оборудовании, содержащем ПХБ масла, об оборудовании, загрязненном ПХБ, о запасах ПХБ и загрязненных участках, о ПХБ, содержащемся в товарах. Технические руководящие документы (инструкции), как правило, отсутствовали или были недоступны. Никакого фактического тестирования и отбора-проверки масел не практиковалось.

Кроме этого проектом ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане» было выявлено, что объекты, на которых находятся трансформаторы, в большинстве своем не работают. Имеется лишь владелец объекта, персонал, обслуживающий оборудование отсутствует, за исключением завода листового стекла «Интергласс» в г. Токмак и Кыргызского химико-металлургического завода в поселке городского типа Кемин. Таким образом, ожидать производственного контроля за сохранностью такого оборудования не приходится.

Отсутствие запасов складированного оборудования, загрязненного ПХБ, обычно объясняется его продажей или сдачей оборудования на лом. Однако неофициальная информация, касающаяся практики ремонта и технического обслуживания трансформаторов, говорит о том, что практикуется замена ПХБ-содержащего масла минеральным маслом.

Контроль содержания ПХБ в окружающей среде никогда не проводился из-за отсутствия соответствующей инструментальной базы. Уровни ПДК содержания ПХБ в воде, почве, воздухе и продуктах питания в нормативной базе не разработаны. Отсутствуют программы контроля содержания ПХБ в окружающей среде и, соответственно, нет и оценки негативных последствий влияния на здоровье человека и окружающую среду.

Одной из причин недостаточного контроля за обращением ПХБ, является недостаточный уровень информированности среди лиц, принимающих решения, контролирующих органов, владельцев ПХБ-содержащего

оборудования, а также представителей местных органов власти и широких слоев населения касательно вопросов ПХБ. К проблемам контроля и инвентаризации относится и ограничение доступа для регулирующих органов на частные объекты и к соответствующим учетным записям.

Собранная в рамках проекта ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане» неофициальная информация свидетельствует о том, что существует активная торговля поддержанным электрическим оборудованием, в том числе оборудованием, содержащим ПХБ, а также существует импорт/экспорт поддержанного оборудования из/в соседние страны. Например, согласно информации с веб-сайта [11], было выявлено, что:

- трансформатор, находящийся на балансе ОсОО «Шахта Беш-Бурханкомур», и трансформатор ОсОО «Шахта Беш-Бурханкомур» были демонтированы и вывезены в Узбекистан;
- трансформатор марки ТНЗП, находящийся на балансе Хлопзавод ОсОО «Сатвалды» Карасуйский р-н, село Мачак, был куплен, но не установлен.
- Трансформатор ОАО «Ошэлектро». При проверке организации, купившей данный трансформатор, установлено, что он из-за несоответствия выданным техническим документам, был продан на черный металл и вывезен в неизвестном направлении [16].

В соответствии с Национальным планом выполнения Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях [9], в отношении ПХБ предусмотрены следующие мероприятия - подготовка площадок для хранения ПХБ-содержащего оборудования и масел, а также сбор и транспортировка ПХБ-содержащего оборудования и масел к местам хранения. С 2006 г. по 2018 г. данные мероприятия выполнены не были.

В 2016 г. на сайте Правительства КР на общественное обсуждение был вынесен проект «Национального плана действий по Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (обновленный)». Данный документ до сих пор находится на стадии согласования. В отношении безопасной эксплуатации и хранения ПХБ-содержащего оборудования предусмотрены следующие действия:

- маркировка оборудования. Контроль эксплуатации ПХБ-содержащего оборудования. Включение в проверочные листы инспекторов (до 2025 г.);
- полное выявление не охваченных инвентаризацией субъектов ПХБ-содержащего оборудования, материалов, загрязненных участков. Заключение договоров со всеми владельцами ПХБ-содержащего оборудования;
- выделение специального места для хранения загрязненного оборудования и материалов. Сбор и транспортировка загрязненного оборудования и материалов на площадку хранения (до 2025 г.);
- рекультивация загрязненных ПХБ участков.

Несмотря на то, что мероприятия по сбору и транспортировке к месту хранения ПХБ-отходов были заложены уже в 2006 г. в действующем Национальном плане выполнения Стокгольмской конвенции, до сих пор не

определена и не согласована между ведомствами территория под полигон опасных отходов.

На данный момент при наличии ПХБ-содержащего оборудования в Кыргызской Республике отсутствуют правовые рамки и экономическая возможность уничтожения или надлежащего хранения этих отходов в стране.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ С ПХБ В КР

В 2011 г. в соответствии с проектом ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане» [14] была предпринята попытка вывезти ПХБ-отходы из страны для утилизации, однако в связи с тем, что ПХБ входят в список Базельской конвенции, государства-транзиты (Беларусь, Россия, Казахстан) не дали разрешения на перемещения этих отходов через свою территорию. Таким образом, необходимо рассмотреть пути разрешения сложившейся ситуации на территории республики.

Сейчас в мире применяются в основном два способа утилизации ПХБ-отходов: методом сжигания при высоких температурах и технологии, не использующие сжигание. В Проекте ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХБ в Кыргызстане» [14] приведены ориентировочная стоимость мобильной установки производительностью 80 т/год и стоимость стационарной установки мощностью 1000 т/год по технологии сжигания в потоке раскаленных газов. Стоимость мобильной установки составит \$180–200 тыс., а ориентировочная стоимость переработки \$280–320 за 1 т ПХБ. Стоимость стационарной установки – более \$10 млн, а ориентировочная стоимость переработки \$1000 за 1 т. Для увеличения загрузки стационарную установку, можно использовать для уничтожения накопившихся старых запасов пестицидов, а также других органических отходов. Однако технологии сжигания сами являются потенциальным источником непреднамеренного выброса СОЗ. Для обеспечения экологической безопасности метода сжигания ПХБ, применяют модернизированные сжигательные печи, которые на практике оказываются дорогостоящими и сложными в эксплуатации. Даже при обеспечении высокой температуры сжигания смесей, остается открытым вопрос очистки восходящих газов от непреднамеренного образования СОЗ (например, вторичных диоксинов) при понижении температуры газов перед тем, как они пройдут очистку через адсорбенты (активированный уголь и «известковое молочко»).

В рамках реализации Базельской и Стокгольмской конвенций, международное сообщество отдает предпочтение альтернативным технологиям, отличным от сжигания (использующим процессы, протекающие в лишенной кислорода атмосфере или в атмосфере с обычным содержанием кислорода) для нейтрализации/уничтожения стойких органических загрязнителей. Альтернативные технологии не только предотвращают образование и непреднамеренные выбросы СОЗ, но также обеспечивают снижение капитальных и текущих затрат по сравнению с использованием мусоросжигательных установок, оборудованных самыми современными приборами контроля и мониторинга [17].

В общем случае упомянутые технологии используют физические и химические средства перевода СОЗ и СОЗ-содержащих отходов в менее опасные вещества. Некоторые международные и национальные организации, такие, как ФАО (Food and Agriculture Organization of the United Nations) [18], Министерство охраны окружающей среды Австралии [19], Департамент госбезопасности США [20] и Департамент энергетики [21], выполнили оценку данных технологий, используемых для нейтрализации и уничтожения СОЗ, и подготовили соответствующие отчеты по двум важным показателям – коэффициенту уничтожения (Destruction Efficiency (DE)) и коэффициенту уничтожения и удаления (Destructive and Removal Efficiency (DRE)). Коэффициент уничтожения (DE) определяется как наличие неразрушенных химических веществ во всех рассматриваемых газообразных, жидких или твердых остатках процесса переработки. Коэффициент уничтожения и удаления (DRE) определяются только для газообразных остатков.

Существуют также промышленные технологии уничтожения СОЗ, отличные от сжигания, а также функционирующие установки, имеющие лицензию на уничтожение накопленных отходов с высокими концентрациями СОЗ. В частности, можно отметить технологию химического восстановления в газовой фазе (GPCR), основное каталитическое разложение (BCD), восстановление натрием (SR) и окисление в сверхнагретой воде (SCWO) [22].

На сегодняшний день для Кыргызской Республики отсутствует возможность вывоза в другие страны для утилизации ПХБ-содержащего оборудования и масел, поскольку Белоруссия, Россия и Казахстан не дают разрешение на транзит через свою территорию ПХБ-содержащих отходов. Организация центрального склада временного хранения опасных отходов хотя и включена в планы действий Правительства КР с 2006 г., но до сих пор не реализована. При принятии решений об утилизации ПХБ-содержащих отходов на территории республики, считаем целесообразным рассмотреть исключительно варианты использования технологий безобжиговой утилизации отходов, содержащих СОЗ.

Список литературы:

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях.
<http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx> (дата обращения: 20.04.2019).
2. Запевалов М.А. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 295.
DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14123.
3. Закон КР от 19 июля 2006 г. № 114 «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях от 22 мая 2001 г., подписанной Кыргызской Республикой 16 мая 2002 г.».
4. Национальный план выполнения Кыргызской Республикой Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, утвержденный распоряжением Правительства КР от 3 июля 2006 года за №371-р.
5. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788.
6. Юфит С.С. Яды вокруг нас. Цикл лекций. М.: Джеймс, 2001.
7. Boyle R.H., Hignland J.H. // Environment. 1979. V. 21. No. 5. P. 6.

8. *Клюев Н.А., Бродский Е.С.* Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Инф. выпуск № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 31.
9. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол № 2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения, Женева, 1980.
10. <http://tailing.in.kg> (accessed 20.04.2019).
11. Базельская конвенция. <http://www.basel.int/Home/tabid/2202/Default.aspx> (дата обращения: 20.04.2019).
12. Постановление Правительства КР от 27 июля 2001 г. № 376 «О мерах по охране окружающей среды и здоровья населения от неблагоприятного воздействия отдельных опасных химических веществ и пестицидов».
13. Закон Кыргызской Республики «О порядке проведения проверок субъектов предпринимательства» от 25 мая 2007 г. № 72.
14. Приказ Минэкономики КР от 22 июня 2016 г. № 169 и Госинспекции по экологической и технической безопасности при Правительстве КР от 31 мая 2016 г. № 239 «Об утверждении форм проверочных листов Государственной инспекции по экологической и технической безопасности при Правительстве Кыргызской Республики».
15. По материалам исследования «Осведомленность заинтересованных лиц в вопросах безопасности обращения ПХД» проекта ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане».
16. Сведения по трансформаторам. Проект ПРООН/ГЭФ «Управление и размещение ПХД в Кыргызстане».
17. *Петрлик И.* Мировое сообщество НПО и Конвенции по химическим веществам, с особым рассмотрением Стокгольмской Конвенции. Чешская Республика: Ассоциация Арника, 2004.
18. Размещение на временное хранение запасов устаревших пестицидов в развивающихся странах. Организации ООН по продуктам питания и сельскому хозяйству, 1996
19. Приемлемые технологии переработки устаревших отходов. Обзорный отчет № 4. Окружающая среда Канады, 1997.
20. Деятельность по уничтожению химического оружия армии США и очистке загрязненных территорий. Приказ № 136, Объединенные отчеты за 3 и 4 кварталы, Армия США, 1996 г.
21. *Schwinkendort W., McFee J. et al.* Alternatives to Incineration. U.S. Department of Energy, Office of Technology Department, 1995.
22. Обзор новых, инновационных технологий по уничтожению и нейтрализации СОЗ и определение многообещающих технологий для использования в развивающихся странах. Группа экспертов по научным и техническим вопросам, ГЭФ, ПРООН, 2003.

References:

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx> (accessed 20.04.2019).
2. *Zapevalov M.A.* // Him. bezop. 2018. V. 2. No. 2. P. 295 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14123.
3. On ratification of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants of May 22, 2001. Signed by the Kyrgyz Republic on May 16, 2002. Law of the Kyrgyz Republic of July 19, 2006, No. 114 [in Russian].
4. National Plan on Implementation of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants by the Kyrgyz Republic. Approved by Government decree of the Kyrgyz Republic of July 3, 2006, No. 371-r [in Russian].

5. *Zanaveskin L.N., Averyanov V.A.* // *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews]. 1998. V. 67. No. 8. P. 788 [in Russian].
6. *Yufit S.S.* Poisons around us. Lecture course. M.: James, 2001 [in Russian].
7. *Boyle R.H., Hignland J.H.* // *Environment*. 1979. V. 21. No. 5. P. 6.
8. *Kluyev N.A., Brodsky E.S.* Determination of polychlorinated biphenyls in the environment and biota. Polychlorinated biphenyls. Superecotoxics of the XXI century. Inf. bulletin No. 5. M.: VINITI, 2000. P. 31 [in Russian].
9. Hygienic Criteria of the State of Environment. Protocol No. 2. Polychlorinated Biphenyls and Triphenyls. Joint publication of UN Chemicals and World Health Organisation, Geneva, 1980.
10. <http://tailing.in.kg> (accessed 20.04.2019).
11. Basel Convention. <http://www.basel.int/Home/tabid/2202/Default.aspx> (accessed 20.04.2019).
12. On Actions to Protect the Environment and Human Health from Adverse Impacts of Certain Hazardous Chemicals and Pesticides. Government resolution of the Kyrgyz Republic of July 27, 2001, No. 376 [in Russian].
13. On Procedure for Conducting Inspections of Business Actors. Law of the Kyrgyz Republic of May 25, 2007, No. 72 [in Russian].
14. On Approval of Checklist Forms of the State Environmental and Technical Safety Inspectorate under the Government of the Kyrgyz Republic. Order of Ministry of Economy of the Kyrgyz Republic of June 22, 2016, No. 169 and Order of the State Environmental and Technical Safety Inspectorate under the Government of the Kyrgyz Republic of May 31, 2016, No. 239 [in Russian].
15. Research study on Stakeholders' Awareness of Safety of PCBs Management under UNDP/GEF project "PCBs Management and Disposal in Kyrgyzstan".
16. Data on electric transformers. UNDP/GEF project "PCBs Management and Disposal in Kyrgyzstan".
17. *Petrlik J.* Global NGOs Community and Chemical Conventions with a Special Reference on Stockholm Convention. Czech Republic: Arnika Association, 2004.
18. Disposal of Bulk Quantities of Obsolete Pesticides in Developing Countries. United Nations Food and Agriculture Organization, 1996.
19. Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes. Review Report Number 4. Environment Canada, 1997.
20. U.S. Army Chemical Demilitarization and Remediation Activity. Delivery Order Number 136, Combined 3rd & 4th Quarterly Report, U.S. Army, 1996.
21. *Schwinkendort W., McFee J. et al.* Alternatives to Incineration. U.S. Department of Energy, Office of Technology Department, 1995.
22. Review of Emerging, Innovative Technologies for the Destruction and Decontamination of POPs and the Identification of Promising Technologies for Use in Developing Countries. The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF, UNEP, 2003.

СИСТЕМА КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

С. В. Проничкин^{1,2}, И. П. Тихонов¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: pronichkin@mail.ru

²Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»
Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

Аннотация – Предложена система критериев для оценки результативности научной деятельности в области обеспечения химической безопасности. Диалоговая процедура принятия решений для определения по многим критериям общей ценности результатов научных исследований и разработок в области химической безопасности включает в себя выделение классов результативности научной деятельности, при этом применяются три группы качественных критериев результативности. Преимущество предлагаемого научно-методического подхода заключается в том, что на каждом этапе используются результаты, полученные ранее на предыдущем этапе. Предлагаемый подход позволяет получить классификации результатов НИР, согласующиеся с интуицией лиц, принимающих решения.

Ключевые слова: многокритериальные оценки, результативность научной деятельности, системный анализ, химическая безопасность, диалоговая процедура.

MULTICRITERIA SYSTEM FOR EVALUATING SCIENTIFIC ACTIVITY PERFORMANCE IN THE FIELD OF ENSURING CHEMICAL SAFETY

S. V. Pronichkin^{1,2}, and I. P. Tikhonov¹*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: pronichkin@mail.ru

²Federal Research Center “Computer Science and Control”, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

Received April 20, 2019

Abstract – A system of criteria for assessing performance of scientific activities in the field of ensuring chemical safety is described. A presented dialogue-based decision-making procedure for determining an overall value of the results of research and development activities in the field of ensuring chemical safety by taking into consideration multiple criteria includes an allocation of classes of scientific performance basing on three groups of qualitative criteria of the performance. The advantage of the proposed scientific and methodological approach is that the results obtained at each step of the procedure involve the results obtained at the previous step. The proposed approach provides obtaining a classification of research results consistent with the intuition of decision makers.

Keywords: multi-criteria estimates, scientific performance, system analysis, chemical safety, conversational procedure.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что рост экономики неизменно влечет за собой рост производства и использования химических веществ [1]. Однако вместе с этим возрастают риски негативного влияния химических веществ на здоровье и безопасность населения и, в целом, на состояние окружающей среды [2]. Более того, многие исследователи [3, 4] считают, что существует большой разрыв в общем уровне обеспечения химической безопасности между развитыми и развивающимися странами. Таким образом, актуальны фундаментальные и прикладные научно-исследовательские работы, которые направлены на создание новых химических объектов и технологий, применение которых позволит снизить риски отрицательного воздействия химических факторов на население и окружающую среду [5].

Научная деятельность в области химической безопасности является междисциплинарной. В настоящее время наука о химической безопасности сталкивается со многими вызовами, и в наших работах мы пытаемся ответить на вопрос «Как оценить результативность научной деятельности в области химической безопасности?» [6–9]. Область науки о химической безопасности, как представляется, весьма широка и по сравнению с другими научными направлениями, затрагивающими вопросы безопасности с точки зрения экологии и химии, в большей степени нацелена на конечный результат, являющийся целью прикладных исследований и разработок [10]. В то же время ресурсы, выделяемые на научные исследования, всегда ограничены, что предопределяет важность выбора направлений исследований, который должен быть основан на оценке их результативности. В связи с этим в данной работе сделана попытка ответить на вопрос – как определить результативность научных исследований и разработок в области химической безопасности по многим критериям.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В общем виде задачу определения результативности научной деятельности можно сформулировать следующим образом. Имеется множество результатов проведения тех или иных научных исследований и разработок (НИР). Необходимо выделить лучшие из множества результатов НИР.

Сформулированная задача может быть решена непосредственно лицом, принимающим решения (ЛПР), путем рассмотрения всех результатов и сравнения их между собой на основе опыта и интуиции. Однако легко представить себе ситуацию, когда число результатов НИР велико и сами эти результаты достаточно разнообразны по содержанию, что весьма затрудняет их интуитивную оценку одним человеком. Например, результаты НИР в области химической безопасности, полученные в рамках целевых научно-технических программ.

Конечно, имеется возможность выделить группу экспертов (специалистов по различным направлениям) и поставить перед ними задачу сравнения результатов НИР. Но у каждого эксперта своя мера качества НИР, свое

представление об их результативности, причем эти представления отличаются в общем случае от мнения ЛПР.

Выход состоит в построении формализованных процедур оценки результатов НИР, где сами принципы оценивания сформулированы с учетом предпочтений ЛПР, а от экспертов требуются не общие оценки результатов НИР, а их различные характеристики.

В последние годы появилось большое число работ, посвященных формализованным методам оценки научной деятельности [11–13]. Разработка и применение формализованных методов направлены на упорядочение процесса управления наукой. Формализация позволяет поднять качество управления за счет привлечения внимания к его важным этапам, четкого определения многих интуитивных допущений и предположений, использования лучших методик системного анализа и принятия решений.

Каждый результат научной деятельности в области химической безопасности характеризуется, как правило, различным качеством. Понятие «лучший результат» зачастую не совпадает с понятием «самый актуальный», либо с понятием «самый перспективный по применимости». Необходимо учесть все существенные критерии, характеризующие результаты научной деятельности в области химической безопасности. В общем случае эти критерии могут быть разбиты на ряд групп.

После того как совокупность критериев определена, можно привлечь экспертов для нахождения оценок каждого результата по каждому из критериев. Отметим, что для обеспечения возможности сравнения результатов научной деятельности в области химической безопасности они должны быть примерно одного уровня абстракции.

Итак, выделение критериев и использование экспертных оценок позволяет получить перечень результатов НИР, каждый из которых имеет оценки по многим критериям. Проблема состоит в переходе к полному упорядочению результатов по их общей ценности (полезности), к построению единой классификации.

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Сформулированная выше задача является одной из задач теории принятия решений. Однако проблема классификации результатов НИР имеет ряд существенных особенностей.

Прежде всего, многие критерии субъективны и постановка оценок по ним целиком основана на интуиции. Непрерывная шкала оценок по таким критериям не имеет смысла, реальны лишь дискретные качественные оценки. Их число должно быть невелико, что обеспечивает различимость между ними для лица, проставляющего оценки. Каждая оценка должна быть четко сформулирована, чтобы исключить возможность ее неоднозначного толкования.

Наличие шкал с дискретными оценками позволяет дать следующее геометрическое представление проблемы. Рассмотрим многомерное

пространство критериев. На каждой оси расположено несколько точек (возможные оценки). Проведя через каждую из этих точек плоскости, перпендикулярные оси, получим прямоугольную решетку, каждый узел которой соответствует определенному сочетанию оценок по критериям. Проблема состоит в том, чтобы поставить в соответствие каждому узлу решетки определенное значение функции ценности (или полезности) результата НИР.

Элементами большинства задач принятия решений являются две стороны, участвующие в решении: лицо, принимающее решение, и исследователь. Лицо, принимающее решение, формулирует задачу, дает основную информацию, а также использует результаты решения задачи. Исследователь выбирает или разрабатывает способ решения, соответствующий задаче и имеющейся информации, и осуществляет решение.

В большинстве случаев решение задачи осуществляется следующим образом. Получив задание от ЛПР, исследователь разрабатывает математические модели, позволяющие определить единую количественную оценку полезности результата НИР на основе оценок по многим критериям, т.е. произвести агрегацию оценок.

В настоящее время разработано множество моделей, позволяющих определить единую количественную оценку результативности научной деятельности. В работе [14] для оценки результативности деятельности научных организаций предложено описание результатов научно-технической деятельности в виде количественных и качественных характеристик. Предлагается использовать взвешенную свертку бальных оценок по критериям для получения обобщенной оценки результативности. Использование цитируемости научных результатов рассмотрено в работе [15]. Обосновано, что количественные показатели при оценке научной деятельности могут служить лишь формальными данными для последующей содержательной интерпретации. Анализ показателей результативности научной деятельности представлен в работе [16]. В работах [17–19] для оценки результативности научной деятельности используются различные функции полезности, определяющие значение полезности для каждого узла пространственной решетки критериев. Однако не даются научно-обоснованные процедуры построения этой матрицы [20]. При субъективных критериях и дискретных оценках содержательная модель может быть построена только на основе интуитивных предположений и предпочтений. Действительно, существует лишь интуитивное представление о степени учета оценок по отдельным критериям в общей оценке; эту степень нельзя определить с помощью беспристрастных объективных расчетов.

В связи с этим предлагается иная процедура определения результативности научной деятельности, в основе которой лежит специальным образом построенный опрос ЛПР, позволяющий выявить его предпочтения. Эти предпочтения отражают как политику ЛПР (преимущественный учет тех или иных факторов), так и его личные характеристики (например, склонность к риску, либо осторожность). Процесс агрегации оценок состоит в выявлении и

учете предпочтений ЛПР, что позволяет определить значения функции полезности для каждого сочетания оценок по критериям (т.е. для каждого узла описанной выше пространственной решетки).

Основное преимущество такой процедуры заключается в привлечении к процессу агрегации лица, принимающего решения. Полученный при этом метод принятия решений относится к диалоговым процедурам. В общем случае задача разработки методики определения результативности НИР в области химической безопасности на основе информации ЛПР является задачей разработки процедуры, определяющей последовательность и содержание вопросов к ЛПР.

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

При учете субъективности шкал и небольшом числе оценок на каждой из них можно предположить, что обобщенная оценка результативности также является приближенной. Введем понятие класса результативности научного результата в области химической безопасности. Будем считать, что результат НИР имеет высший класс по результативности, если он имеет наивысшие оценки по всем критериям (т.е. его оценки соответствуют началу координат в пространстве критериев).

Примем для дальнейшего, что при переходе от лучших к худшим оценкам по любому из критериев результативность НИР понижается (номер класса результативности возрастает). Пусть по всем критериям, кроме одного, результат НИР имеет наилучшие оценки, а по одному критерию оценки понижаются, проходя последовательно все возможные дискретные значения вдоль соответствующей шкалы. Предположим, что удалось определить классы результативности, соответствующие дискретным оценкам вдоль этой шкалы. Назовем совокупность номеров классов, проставленных вдоль одной из осей пространства критериев, базовой строкой. Разность в классах между последней и первой оценками вдоль оси назовем длиной базовой строки, а расстояние в классах между двумя соседними оценками – длиной интервала. Очевидно, что при n критериях оценки имеется n базовых строк. Нами предлагается для оценки результативности научной деятельности в области химической безопасности использовать три группы критериев (рисунок).

Рассмотрим случай, когда по двум критериям возможны любые сочетания оценок, а по остальным критериям оценки имеют наивысшее значение. Номера классов результатов НИР с указанными сочетаниями оценок могут быть представлены в виде матрицы, где первая строка и первый столбец представляют собой базовые строки для соответствующих критериев. Аналогичные матрицы могут быть построены при произвольных сочетаниях оценок.

Задача получения номеров классов в матрицах представляет собой задачу о последовательности получения информации от лица, принимающего решения, о вопросах, которые следует ставить этому лицу. Решение этой задачи

зависит от априорного представления о том, какие вопросы трудны или легки для ЛПР.



Рис. Группы критериев оценки результативности научной деятельности в области химической безопасности.

Сформулируем следующее предположение о возможностях ЛПР. В общем виде для лица, принимающего решения, задача сравнения двух результатов НИР с различными оценками по n критериям является более простой, чем задача сравнения результатов НИР с различными оценками по $n + 1$ критерию. Поэтому предлагаемая система критериев имеет небольшое число различных глобальных критериев и их составляющих.

Сформулированное предположение основано на том, что, как показали проведенные эксперименты, способность человека одновременно учитывать несколько факторов падает с увеличением числа факторов [21]. Учитывая изложенное, предлагаем следующий способ решения задачи:

- определение классов результативности для базовых строк матриц;
- построение матриц классификации при использовании уже построенных базовых строк.

Построение базовых строк осуществляется следующим образом. Исследователь ставит лицу, принимающему решения, вопросы о соотношениях

различных интервалов. Вопросы ставятся в порядке нарастания трудности, т.е. согласно предположению о возможностях ЛПР: первоначально сравниваются интервалы вдоль отдельно взятых базовых строк. Затем базовые строки рассматриваются попарно, причем легкость сравнения интервалов или длин различных базовых строк зависит от конкретного случая. Для каждой пары интервалов первоначально ставится вопрос о соотношении их величин (типа неравенства), а затем о соотношении этих величин в шкале порядка. Желаемая цель состоит в получении отношений для любых двух интервалов вербальных оценок любых базовых строк. В случае зависимости критериев построение матриц классификации значительно усложняется. Выделим два основных вида зависимости критериев:

1) «согласованные» критерии – при совместном понижении оценок по критериям появляется дополнительное падение результативности по сравнению со случаем независимости;

2) «противоречивые» критерии – при одинаковых оценках по критериям (хорошие, средние или плохие оценки одновременно) падение результативности уменьшается (по сравнению со случаем независимости).

Степень зависимости критериев определяется при ответах ЛПР о степени увеличения (или уменьшения) тех или иных интервалов в матрице классификации по сравнению со случаем независимости. Предлагается следующая последовательность этапов построения классификации для случая зависимых критериев:

- построить классификации для всех возможных пар критериев, предполагая каждый раз по всем критериям, кроме данных двух, наивысшие оценки;
- построить классификации для всех возможных троек критериев, предполагая каждый раз по всем критериям, кроме данных трех, наивысшие оценки.

Преимущество данного процесса заключается в том, что на каждом этапе используются полученные ранее результаты предыдущего этапа. Возможны случаи, когда ЛПР не может дать ответ на какой-либо из вопросов исследователя. Тем не менее, построение классификации должно быть продолжено и доведено до конца по ряду соображений. Во-первых, есть необходимость получить решение задачи, хотя бы и приближенное. Во-вторых, возможно, что на дальнейших этапах решения ответ на данный вопрос может быть определен по ответам на другие вопросы. Отметим, что во многих случаях в ходе диалогов с исследователем ЛПР может более четко сформулировать свои интуитивные соображения, что ведет к «заострению» интуиции. В связи с этим есть возможность после ряда диалогов, после рассмотрения первых вариантов классификации получить ответы на вопросы, которые были трудны для ЛПР в начале работы.

Подход исследователя к выбору варианта ответа за лицо, принимающее решения, должен быть максимально осторожным. Желание свести к минимуму возможные наибольшие потери приводит в данном случае к выбору минимаксного критерия.

При переходе от первоначальной информации к информации, необходимой для построения классификации, возможны два типа вопросов к

лицу, принимающему решения. Первый тип вопросов – это сравнение величин каких-либо двух интервалов, второй – определение численного отношения интервалов при известном превосходстве одного из них над другим. При отсутствии ответа лица, принимающего решения на какой-либо из данных типов вопросов, минимаксный подход позволяет получить решение, которое располагается между минимальными и максимальными оценками ЛПР. Отметим, что с психологической точки зрения предложенный подход можно определить, как стремление исследователя избежать внесения собственных предпочтений и предположений в классификацию.

Использование описанной выше процедуры построения классификации и принципа минимакса позволяет во всех случаях получить соотношения между различными интервалами (в классах) и между оценками в матрицах классификации.

При принятии решений на основе построенной классификации требуется, как правило, выделить группу лучших результатов НИР, группу «вторых» по ценности результатов и так далее. При решении этой задачи основную роль играют относительные расстояния (в классах) между результатами НИР с определенными сочетаниями оценок по критериям, а не абсолютные оценки.

На практике процесс применения предлагаемых научно-методических подходов имеет итеративный характер: после построения первого варианта классификации следует обсуждение, в ходе которого возможно выявление дополнительных оценок на шкалах, дополнительных критериев, после чего следует построение следующего варианта и т.д. Предлагаемые подходы позволяют получить классификации результатов НИР, согласующиеся с интуицией лиц, принимающих решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одна из основных проблем определения результативности научной деятельности в области химической безопасности заключается в следующем. Имеется множество результатов проведения тех или иных научных исследований и разработок. Необходимо выделить лучшие из множества результатов НИР. Предлагается диалоговая процедура выделения классов результативности научной деятельности в области химической безопасности. Используется три группы качественных критериев результативности. Преимущество предлагаемых научно-методических подходов заключается в том, что на каждом этапе используются полученные ранее результаты предыдущего этапа. Использование разработанной процедуры позволяет во всех случаях получить соотношения между различными оценками в матрицах классификации с учетом предпочтений лица, принимающего решения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-010-00863а.

ACKNOWLEDGEMENT

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-010-00863.

Список литературы:

1. McKim A. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2018. V. 14. P. 10. DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.04.020.
2. Dakkoune A., Vernieres L., Leveneur S. et al. // Safety Science. 2018. V. 105. P. 77. DOI: 10.1016/j.ssci.2018.02.003.
3. Langerman N. // Journal of Chemical Health and Safety. 2016. V. 23. No. 1. P. 47. DOI: 10.1016/j.jchas.2015.12.002.
4. Новиков С.М., Шашина Т.А., Хамидулина Х.Х. и др. // Гигиена и санитария. 2013. № 4. С. 19.
5. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу (указ Президента РФ от 11.03.2019 № 97).
6. Проничкин С.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 256. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11449.
7. Проничкин С.В., Раевская Е.Г., Тихонов И.П. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 12. С. 147. DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10989.
8. Проничкин С.В., Тихонов И.П., Эпинатьев И.Д., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 365. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14129.
9. Проничкин С.В., Тихонов И.П., Раевская Е.Г., Сахарова Н.А. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 227. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12897.
10. Проничкин С.В., Тихонов И.П. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 351. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14128.
11. Havas A., Weber K. // Technological Forecasting and Social Change. 2017. V. 115. P. 327. DOI: 10.1016/j.techfore.2016.07.016.
12. Котляров И.Д. // Библиосфера. 2010. № 2. С. 60.
13. Zehavi A., Brenit D. // Research Policy. 2017. V. 46. No. 1. P. 327. DOI: 10.1016/j.respol.2016.11.007.
14. Аржанцев С.А., Капицын В.М., Писарев С.Л. и др. // Молодой ученый. 2016. № 19. С. 437.
15. Гиляревский Р.С. // Труды Санкт-Петербургского государственного университета культуры и искусств. 2008. Т. 183. С. 116.
16. Бъядовский Т.Т. // Сибирская финансовая школа. 2016. № 2. С. 106.
17. Бечвая М.Р. // Региональная экономика. 2015. Т. 6. № 4. С. 46. DOI: 10.17835/2078-5429.2015.6.4.046-054.
18. Трошин Д.В. // Экономический анализ: теория и практика. 2014. № 46. С. 50.
19. Пипия Л.К., Дорогокупец В.С. // Инновации. 2017. № 1. С. 39.
20. Милицин Ю.А., Шевелев С.В. // Вестник связи. 2014. № 3. С. 45.
21. Ларичев О.И. Вербальный анализ решений. М.: Наука, 2006. 181 с.

References:

1. McKim A. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2018. V. 14. P. 10. DOI: 10.1016/j.cogsc.2018.04.020.
2. Dakkoune A., Vernieres L., Leveneur S. Et al. // Safety Science. 2018. V. 105. P. 77. DOI: 10.1016/j.ssci.2018.02.003.
3. Langerman N. // Journal of Chemical Health and Safety. 2016. V. 23. No. 1. P. 47. DOI: 10.1016/j.jchas.2015.12.002.
4. Novikov S.M., Shashina T.A., Khamidulina Kh.Kh. et al. // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2013. No. 4. P. 19 [in Russian].

5. Fundamentals of the State Policy in the Field of Ensuring Chemical and Biological Safety of the Russian Federation for the Period up to 2025 and beyond. Approved by the Order of the President of the Russian Federation of 11.03.2019, No. 97 [in Russian].
6. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P., Sakharova N.A., Roshchin A.V.* // *Him. bezop.* 2017. V. 1. No. 1. P. 256 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11449.
7. *Pronichkin S.V., Raevskaya E.G., Tikhonov I.P.* // *Him. bezop.* 2017. V. 1. No. 12. P. 147 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10989.
8. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P., Epinatiev I.D., Roshchin A.V.* // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 2. P. 365 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14129.
9. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P., Raevskaya E.G., Sakharova N.A.* // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 1. P. 227 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12897.
10. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P.* // *Him. bezop.* 2018. V. 2. No. 2. P. 351 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14128.
11. *Havas A., Weber K.* // *Technological Forecasting and Social Change.* 2017. V. 115. P. 327. DOI: 10.1016/j.techfore.2016.07.016.
12. *Kotlyarov I.D.* // *Bibliosfera [Bibliosphere].* 2010. No. 2. P. 60 [in Russian].
13. *Zehavi A., Brenit D.* // *Research Policy.* 2017. V. 46. No. 1. P. 327. DOI: 10.1016/j.respol.2016.11.007.
14. *Arzhantsev S.A., Kapitsyn V.M., Pisarev S.L. et al.* // *Molodoi uchenyi [Young scientist].* 2016. No. 19. P. 437 [in Russian].
15. *Gilyarevskii R.S.* // *Trudy Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta kul'tury i iskusstv [Bulletin of St. Petersburg State University of Culture and Arts].* 2008. V. 183. P. 116 [in Russian].
16. *Byadovskii T.T.* // *Sibirskaya finansovaya shkola [Siberian school of finance].* 2016. No. 2. P. 106 [in Russian].
17. *Bechvaya M.R.* // *Journal of Economic Regulation.* 2015. V. 6. No. 4. P. 46 [in Russian]. DOI: 10.17835/2078-5429.2015.6.4.046-054.
18. *Troshin D.V.* // *Ekonomicheskii analiz: teoriya i praktika [Economic analysis: theory and practice].* 2014. No. 46. P. 50 [in Russian].
19. *Pipiya L.K., Dorogokupets V.S.* // *Innovatsii [Innovations].* 2017. No. 1. P. 39 [in Russian].
20. *Militsyn Yu.A., Shevelev S.V.* // *Vestnik svyazi [Communication herald].* 2014. No. 3. P. 45 [in Russian].
21. *Larichev O.I.* *Verbal decision analysis.* M.: Nauka, 2006. 181 p. [in Russian].