

О. Р. Каратаев, В. Ф. Новиков

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВОДНОЙ СРЕДЫ
ОБЩЕСТВЕННЫХ ПЛАВАТЕЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ

Ключевые слова: аналитический контроль, хлорорганические соединения, плавательный бассейн, сенсоры, трансформация, диоксины, приборы.

В данной статье рассматривается проблема загрязнения водной среды плавательных бассейнов сложными хлорорганическими соединениями. Основное внимание в работе уделяется проблеме анализа, определения всех химических загрязнений воды плавательных бассейнов. Авторами предлагается проводить анализ экологического состояния водной среды с использованием сенсоров, которые можно установить непосредственно в чаше плавательных бассейнов, а показатели считываются в автоматическом режиме дистанционно.

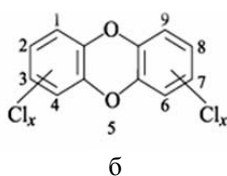
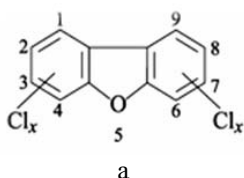
Key words: analytical control, chlor-organic compounds, swimming-pool, sensors, transformation, dioxins, devices.

The given article considers a problem of analysis to determine all chemical pollutions of water in the swimming-pools. It is explained by the fact that polluting substances can be directly transformed in the pool basin into more toxic compounds. The authors are supposed to carry out an analysis of ecological state of the water environment with usage of the sensors which can be mounted directly in the pool basin of the swimming-pools, but the readings will be taken on an automatic basis remotely.

Аналитический контроль объектов окружающей среды занимает основное место в санитарно-химических исследованиях, обусловленных антропогенными источниками загрязнения. Положительные моменты экологических исследований связаны с различными факторами, к числу которых относятся корректность поставленных задач, наличие необходимого аналитического оборудования, выбор оптимальной методики анализа приоритетных загрязнителей окружающей среды, квалификация обслуживающего персонала и др. К одним из относительно экологически опасных объектов культурно-бытового назначения относятся плавательные бассейны, в помещениях которых, наблюдается повышенная влажность и наличие в воздушной среде загрязняющих веществ в основном хлорорганических [1-2].

Для определения индивидуальных компонентов водной среды используют различные физико-химические методы анализа, с помощью которых осуществляют вирусологический, паразитологический, токсикологический и радиационный контроль. Определяют концентрацию алюминия, мышьяка, свинца, железа, меди, марганца, цинка, нитратов, нитритов, полисахарида, полифосфатов, сульфатов, хлоридов. По нормативным документам необходимо так же определять содержание веществ, обладающих канцерогенным и мутационным действием при весьма низких концентрациях [3-4].

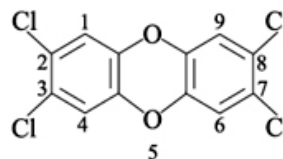
При этом к одним из наиболее опасных канцерогенных веществ относятся диоксины. Это большая группа высокотоксичных веществ полихлорированных дибензодиоксинов (а) и дибензофуранов (б).



Диоксиновые и фурановые соединения могут иметь в своем составе четное или нечетное число атомов хлора в бензольных кольцах.

Например, 2,3,7,8 тетрахлордибензодиоксил имеет следующую структурную формулу. Эти диоксины, попадая в организм человека с продуктами питания и питьевой водой, приводят к генетическим изменениям, что обуславливает раковые заболевания. Так, например 150 миллионов жителей Российских городов и сел поражены диоксинами и фуранами, а более 100 миллионов человек из них подвержены заражению в опасной степени, что приводит к тому, что смертность населения России от раковых заболеваний составляет около 5000 человек в год [5].

Диоксины возникают во всех процессах, в которых галогены взаимодействуют с углеродом. Химически диоксины очень инертны и не разруша-



ются кислотами, щелочами, окислителями, имеют высокую адгезионную способность, обладают высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции. Смертельная доза диоксина измеряется в микрограммах на килограмм живого веса. Диоксин в воде плавательного бассейна легко образуется на стадии хлорирования в результате взаимодействия молекулярного хлора с растворенными в природной воде гумусовыми веществами.

Диоксины и близкие им по структуре хлорорганические соединения обладают спектром биологического действия на организм человека. В малых дозах они вызывают мутагенный эффект, обладают кумулятивной способностью ингибирующим и иницирующим действием, подавляют иммунитет,

поражают внутренние органы и приводят к истощению организма. Диоксины обладают высокой липофильностью, т. е. они способны растворяться в некоторых органических растворителях и удерживаться в жироподобных матрицах, обладают высокой адгезией к частицам почвы, золы, донным отложениям, что способствует их накоплению в поверхностных водах [6-9].

Кроме диоксинов и фуранов в воде выявлено более 13 тысяч потенциально-токсичных веществ и каждый год к ним добавляют от 500 до 1000 новых химических соединений. В то же время выявлено и нормировано только около тысячи, взятых веществ, для водных объектов хозяйственно-ботового и культурно-бытового использования и около 700 веществ, для рыбо-хозяйственных водоемов. При этом существующие физико-химические методы анализа могут определять только около 10% общего количества нормированных веществ. Для выявления всех физико-химических показателей водной среды необходимо иметь: соответствующие лабораторное оборудование, научный и технический потенциал, а так же высокую квалификацию обслуживающего персонала.

Стоимость анализа на определенные высокотехнические соединения с низкими значениями ПДК может составить сотни и тысячи долларов [10-11]. Поэтому анализ воды наиболее часто проводят на основе обобщенных показателей, например, таких как биохимическое или химическое потребление кислорода, содержание общего или растворимого органического углерода, а так же адсорбируемые или экстрагируемые галогенорганические соединения, измерение уровня pH, мутности, цвет воды, органических показателей и другие. Определение обобщенных показателей качества воды снижает число определяемых физико-химическими методами анализа структурных компонентов. Это позволяет в некоторых случаях применять лишь ограниченное количество физико-химических методов анализа, например, определение в воде следов тяжелых металлов методом атомно-адсорбционной или атомно-эмиссионной спектроскопией, или спектрофотометрическом определении нитрат-ионов.

Как правило нитрат-ионы попадают в воду с азотными удобрениями и в избыточных количествах создают потенциальную опасность для здоровья человека [11]. Для определения микроконцентраций нитрат-ионов применяют сорбционные методы концентрирования с использованием полимерных сорбентов, содержащих в качестве функциональных заместителей аминогруппы [12-14].

При анализе достаточно полного перечня загрязняющих веществ в водной среде все же трудно гарантировать качество воды, так как загрязнители могут оказывать на организм человека групповое, сочетательное воздействие. Кроме того загрязняющие вещества могут непосредственно трансформироваться в ванне бассейна в более токсичные соединения. При этом, в случае одинаковых условий взаимодействия физико-химических факторов в окружающей среде, все вещества в соответствии с их принадлежностью к группам летучих органических

соединений располагаются в порядке возрастающей степени трансформируются следующим образом [15]: насыщенные галогенпроизводные углеводороды:

непредельные соединения < терпены < сернистые соединения < фенолы < нафталины < индианы < альдегиды < спирты < эфиры < фурановые соединения < предельные углеводороды < ароматические кетоны < нитрилы < кетоны.

Таким образом, свойства химических веществ, к трансформации определяется их реактивной способностью, которую с позиции химической кинетики можно характеризовать константой скорости реакции. При этом все летучие органические соединения по способности к трансформации можно разделить на четыре группы:

1. Легкотрансформируемые с диапазоном констант скоростей реакций $л/(моль \cdot с) > 10^{-2}$;
2. Среднетрансформируемые $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$;
3. Труднотрансформируемые $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$;
4. Нетрансформируемые $< 10^{-4} л/(моль \cdot с)$.

Таким образом, определение всех химических загрязнений воды плавательных бассейнов представляет определенные затруднения. Это может привести к тому, что неучтенные химические вещества, которые содержатся в водной среде, могут представлять серьезную опасность для здоровья человека, так как анализ состояния окружающей среды основан на учете ограниченного набора контролируемых показателей. К тому же не учитываются процессы трансформации загрязняющих веществ, приводящие к образованию более токсичных и опасных соединений, чем исходные. Проблема анализа этих токсинов осложняется тем, что в основе большинства официальных методик контроля экологического состояния окружающей среды, лежит принцип определения целевых компонентов, которые ориентированы на анализ конкретных веществ или групп соединений, в то время как водная среда представляет собой объект практически неизвестного состава [16].

Таким образом, решение многих экологических проблем, связанных с загрязнением водной среды плавательных бассейнов можно решить только на основе результатов аналитических исследований, основанных на идентификации максимально полного перечня приоритетных загрязнений окружающей среды, что возможно только с использованием современных физико-химических методов анализа.

Предварительный анализ экологического состояния водной среды плавательных бассейнов можно проводить с использованием сенсоров, которые можно установить непосредственно в ванне плавательных бассейнов, а показатели считываются в автоматическом режиме дистанционно. С этой целью достаточно широко используют электрохимические преобразователи, к которым относятся суперселективные, амперометрические потенциометрические датчики, а также изготовленные на основе полевых транзисторов. Используются также лазерные системы проведения микробиологических исследований.

Достаточно надежные биологические сенсоры, которые простые в использовании, доступны и обладают хорошими возможностями распознавания индивидуальных компонентов. Реакция биохимической природы по своей скорости на несколько порядков превосходит аналогичные химические реакции, а их проведение не требует специальных условий. Фермент в ходе реакции не расходуется и может быть исследован многократно. Ферментные сенсоры обладают высокой селективностью при определении отдельных органических веществ, а на их основе могут быть созданы многокомпонентные анализаторы, способные одновременно распознавать сразу несколько биологических компонентов. В качестве чувствительных элементов таких сенсоров часто используют цельные клетки микроорганизмов, например сине-зеленые водоросли [17].

С созданием многокомпонентных датчиков появилась возможность построения на их основе автоматизированных информационно-измерительных систем. Эти датчики можно использовать также в экспрессных тест-системах, механизм действия которых заключается во введении исследуемой пробы воды в систему, которая содержит выявленные ферменты и его субпродукт. Затем регистрируют изменения оптических свойств тест-системы. В настоящее время существуют следующие физико-химические методы анализа примесей в водной среде: титриметрия, потенциометрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия, кондуктометрия, атомно-адсорбционная спектрофотометрия, фотометрия, флуориметрия, капиллярный электрофорез, газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, планарная хроматография, хромато-масс-спектрометрия. При этом в обязательном порядке измеряются физические характеристики водной среды, значений pH, жесткость, химическое содержание железа, хлора, нитратов, фосфатов, тяжелых металлов, перманганатная окисляемость, а так же токсикологические свойства водной среды, к которым относятся предельно-допустимые концентрации [18].

В последнее время на основе датчиков начали формулировать сверхпортативные микроаналитические устройства, в которых в одном блоке совмещается миниатюризация, интеграция и автоматизация приборов. В этом случае в устройстве объединяются несколько стадий химического анализа, а последнее выполняется в виде тонких пластин из разных материалов, имеющих размер, близкий к электронным микросхемам, т.е. микрочипам. Основными направлениями использования микрофлюидных оптических систем, являются иммуноферментные методы анализа, капиллярный электрофорез, проточно-инжекционный анализ, проточная экстракция, ферментативно-каталитические методы анализа и биохимические исследования [19-20].

Использование таких микрофлюидных аналитических систем позволяет добиться следующих результатов [21-22]:

1. Возможность определения очень малых количеств анализируемых веществ, вплоть до единичных молекул.

2. Существенно снижается расход реагентов, растворителей и отходов, что удовлетворяет процесс анализа.

3. Сокращается время анализа по сравнению с традиционными приборами за счет ускорения процессов диффузии, смешения, миграции, нагрева и др.

4. Вследствие протекания ламинарных потоков в микрофлюидных системах не происходит размывание зон анализируемых веществ при их хроматографическом разделении, возрастает воспроизводимость измерений.

5. В результате малых размеров блоков микрофлюидных систем представляется возможным использование нескольких детекторов, что позволяет получить больший объем информации.

Микрофлюидная система объединяет все основные аналитические стадии, также как пробоподготовка, разделение детектированных анализируемых компонентов и включает в себя следующие системы [23-24]:

1. Микрочип с системой микроканалов различной геометрии.

2. Блок создания потока жидкости и управление этими потоками.

3. Блок детектирования.

4. Сопряжение с внешним миром.

5. Систему приема и обработки информации, которая включает в себя программное обеспечение, установленное на персональном компьютере.

В качестве детектирующего устройства в микрофлюидных чипах применяют методы лазерно-индуцируемой флуоресценции, хемилюминисценцию, колориметрическую микроскопию, амперометрию, кондуктометрию, потенциометрию и масс-спектрометрию.

Литература

1. Каратаев, О.Р. Летучие галогенорганические загрязнения воды спортивно-оздоровительных плавательных бассейнов / О.Р. Каратаев, Новиков В.Ф. // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 19. – С. 113-115.
2. Новиков, В.Ф. Экологическая безопасность спортивно-оздоровительных комплексов / В.Ф. Новиков, О.Р. Каратаев, Е.С. Каратаева, А.В. Танеева // Россия – спортивная держава: сб. науч. тр. / Междунар. спорт. форум. – Саранск, 2011. – С. 316-318.
3. Забелина, О.Н. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии / О.Н. Забелина, В.Е. Кириченко, М.Г. Петрова, Ю.Г. Ятлук, В.И. Салоутин // Аналитика и контроль. – 2006. – Т.10. – №1. С. 32-38.
4. Петросян, В.С. Диоксины в окружающей среде / В.С. Петросян // Экология и промышленность России. – 1999. – №11. – С. 33-38.
5. Юфит, С.С. Диоксины: основные понятия и проблемы / С.С. Юфит. – М.: Два мира, 1996. – 37 с.
6. Будников, Г.К. Диоксины и родственные соединения как экотоксиканты / Г.К. Будников // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №8. – С. 38-44.
7. Федоров, Л.А. Диоксины как экологическая опасность: Ретроспективы и перспективы / Л.А. Федоров. – М: Наука, 1993. – 266 с.

8. Макстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов /В.Н. Макстренко, Р.А. Халитов., Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 320 с.
9. Коломнец, А.Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики /А.Ф. Коломнец //Успехи химии. – 1991. – №3. – С. 536-544.
10. Льюрье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод /Ю.Ю. Льюрье. – М.: Химия, 1984. – 410 с.
11. Новикова, Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов /Ю.В. Новикова, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 409 с.
12. Басаргин, Н.Н. Индивидуальное концентрирование и спектрофотометрическое определение нитрат-ионов при анализе природных и сточных вод /Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, Э.В. Юлеков, Ю.Г. Розовский //Заводская лаборатория – 2006. – №7. – С. 16-18.
13. Волкова, Н.В. В кн.: Гигиенические значения нитратов и нитритов в плане отдаленных последствий их действия на организм / Н.В. Волкова. – М.: Наука, 1980. – С. 59.
14. Басаргин, Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А., в кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов /Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, В.А. Волченкова. – М: Наука, 1962 – 400 с.
15. Малышева, А.Г. Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде/А.Г. Малышева //Гигиена и санитария. – 1997. – №3. – С. 5-10.
16. Малышева, А.Г. Неучтенная опасность воздействия химических веществ на здоровье человека /А.Г. Малышева //Гигиена и санитария. – 2003. – №6. – С. 34-36.
17. Современные методы аналитической химии: В 2х т. /М. Отто. – М.: Техносфера, 2004. – Т. II. – 288 с.
18. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство /Ю.С. Другов, А.А. Родин. – С-Пб: «Анатолия», 2002. – 755 с.
19. Алов, Н.В. Аналитическая химия и физико- химические методы анализа / Н.В. Алов, И.А.Василенко, М.А. Гольдштрах, Л.А. Грибов и др.; Под ред. А.А. Ищенко. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 416 с.
20. Bruin, Y.M. Recent developments in electro kinetically driven analysis on microfricated devices /Y.M. Bruin //Electrophoresis. – 2000. – V.21. – №18. – P. 3931-3951.
21. Vilkner, T. Micro total analysis systems. Recent developments /T. Vilkner, D. Ianasek, A. Manz //Anal. Cham. – 2004. – V. 76. – №12. – P. 3373-3386.
22. Kutter, I.P., Current developments in electrophoretic and chromatographis separation methods on micro fabricated devices /I.P.Kutter //Trend Anal. Chem. – 2000. – V.19. – №6. – P.352-363.
23. Chakrabarty, K. Digital microfluidic biochips: Synthesis, Testing and Reconfiguration techniques. /K.Chakrabarty. F. Su. – London: CRC, 2006.
24. Tokeshi, M. Chemical processing on microchips for analysis, synthesis and bioassay /M.Tokeshi. //Electrophoresis. – 2003. – V.24. – №21. – P.3583-3594.

© **О. Р. Каратаев** – канд. техн. наук, доц. каф. машиноведения КНИТУ, lashkov_dm@kstu.ru; **В. Ф. Новиков** – д-р техн. наук, проф. каф. химии КГЭУ.