

*На правах рукописи*

АНДРИАНОВА Мария Юрьевна

**МОНИТОРИНГ СИСТЕМЫ ПИТЬЕВОГО  
ВОДОСНАБЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА**

Специальность 25.00.36 - «Геоэкология»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2007

Работа выполнена на Кафедре гражданского строительства и прикладной экологии  
ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Молодкина Людмила Михайловна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Растоскуев Виктор Васильевич,  
Санкт-Петербургский государственный  
университет

кандидат химических наук, доцент  
Дягилева Алла Борисовна,  
Санкт-Петербургский  
государственный технический университет  
растительных полимеров

Ведущая организация:  
Российский государственный гидрометеорологический университет

Защита диссертации состоится «12» ноября 2007 года в \_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д.212.229.17 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-  
Петербург, Политехническая ул., 29, гидротехнический корпус II, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО  
«Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « » октября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Орлов В.Т.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Одной из задач геоэкологии является изучение изменений и контроль жизнеобеспечивающих ресурсов геосфер Земли. Поверхностные воды являются одним из таких ресурсов, которые с помощью систем водоснабжения должны обеспечить население качественной, т.е. чистой и безопасной, питьевой водой.

Природно-техническая система питьевого водоснабжения включает в себя водоисточник, станции водоподготовки и систему транспортировки воды, состоящую из распределительных трубопроводов и повысительных насосных станций. Источник водозабора подвержен действию природных и антропогенных факторов; в следующих блоках качество питьевой воды определяется технологией водоподготовки, а также инженерно-конструкторскими решениями. Современные требования, предъявляемые к качеству питьевой воды, приводят к необходимости активных мероприятий по защите водоисточников (в первую очередь, путем их мониторинга и нормирования антропогенных сбросов), а также контроля во всей системе водоснабжения таких ингредиентов, которые раньше не нормировались.

Анализ базовой для нашей страны технологии водоподготовки показывает, что коагуляция солями алюминия и хлорирование воды приводят к ухудшению ряда показателей ее качества (акад. Рахманин Ю.В.). Среди них – остаточный алюминий и токсичные галогенорганические соединения (ГОС). Из медицинских исследований известно, что алюминий поражает нервную систему (Блейлок Л.), участвует в развитии болезни Альцгеймера (Murayama H., Shin RW, Kitamoto T.), ГОС обладают канцерогенным и мутагенным действием (акад. Худолей В.В.). Показана положительная корреляция между суммарной мутагенной активностью питьевой воды и содержанием гуминовых веществ (Alawi M.A.), мутностью (акад. Рахманин Ю.В.) воды природного водоисточника.

Гуминовые вещества образуются в результате разложения органических остатков. В поверхностных водах они являются основными представителями органических примесей природного происхождения. Гуминовые, а также белковые вещества, могут также иметь антропогенное происхождение и поступать в источник водоснабжения со сточными водами. Известно, что с гуминовыми и белковыми веществами связываются тяжелые металлы (Линник П.Н.) и органические токсиканты (Fleinder A.). Их взаимодействие с хлором приводит к образованию ГОС (El-Rehaili

А.М., Weber W.L.). Гуминовые и белковые вещества находятся в воде в различных формах, в том числе в виде адсорбированного слоя на поверхности коллоидных частиц, который повышает устойчивость частиц к коагуляции (Buffle J.) и затрудняет их удаление при водоподготовке.

Несмотря на то влияние, которые гуминовые и белковые вещества природного и антропогенного происхождения оказывают на качество питьевой воды, показатели их содержания до сих пор не входят в программу мониторинга систем водоснабжения. По-видимому, это связано с отсутствием данных об их содержании и формах нахождения в воде на разных этапах водоподготовки, а также доступных методик их определения. Введение таких показателей, обеспеченных методиками их определения, несомненно, актуально; оно будет способствовать совершенствованию систем питьевого водоснабжения и, в итоге, повышению качества питьевой воды.

**Целью** диссертационной работы является обоснование и методическое обеспечение мониторинга природно-технической системы питьевого водоснабжения по примесям гуминового и белкового типа.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить формы нахождения гуминовых и белковых примесей и их преобразование в процессе водоподготовки.

2. Оценить содержание и формы нахождения потенциально токсичных компонентов воды, связанных с гуминовыми и белковыми веществами.

3. Предложить методики и точки контроля гуминовых веществ в технологической схеме водоподготовки.

4. Обосновать и разработать спектрофлуориметрическую методику оценки загрязнения поверхностных вод биогенными стоками.

**Научная новизна.** В данной работе впервые:

1) на разных участках системы питьевого водоснабжения проведено сравнительное определение содержания и свойств молекулярно растворенных и коллоидных форм гуминовых и белковых соединений, связанных с ними примесей алюминия и железа, а также адсорбируемых галогенорганических соединений;

2) в широком диапазоне длин волн возбуждения получены и охарактеризованы спектры флуоресценции природных и питьевых вод и выделенных из них гуминовых веществ; показано различие зависимостей положения гуминового пика на спектрах

флуоресценции от длины волны возбуждения для вод разного происхождения;

3) предложена методика контроля эффективности водоподготовки по содержанию коллоидных частиц методом поточной ультрамикроскопии;

4) предложена методика для мониторинга системы питьевого водоснабжения по растворенным гуминовым и белковым веществам на основе спектрофлуориметрии с применением анализатора «Флюорат-02-Панорама» (Люмэкс, Россия).

#### **Практическая значимость.**

Предложены показатели и методики для мониторинга гуминовых и белковых веществ (растворенных и входящих в коллоидные примеси):

- в технологической системе водоподготовки для повышения качества воды;

- в поверхностных водах с целью обнаружения загрязнений биогенными стоками.

#### **На защиту выносятся:**

1) результаты десятилетнего мониторинга растворенных и коллоидных примесей вод на различных участках системы питьевого водоснабжения;

2) обоснование спектрофотометрической методики определения гуминовых веществ в природных и питьевых водах с учетом мутности воды;

3) результаты разработки спектрофлуориметрической методики и спектрофлуориметрические характеристики ряда природных и питьевых вод;

4) данные по содержанию ГОС, подтверждающие ведущую роль водоподготовки в образовании этих токсикантов в питьевой воде Санкт-Петербурга;

5) спектрофлуориметрическая методика оценки степени загрязнения поверхностных вод биогенными стоками.

**Обоснованность и достоверность исследований** подтверждаются: применением аттестованных методик анализа и приборов; использованием статистической обработки при оценке достоверности полученных зависимостей и различий между значениями; взаимосогласованностью экспериментальных результатов.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на научно–практических конференциях и школах-семинарах «Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий» (Санкт-Петербург, 2002, 2003, 2004, 2005 гг.), The 4-th and 5-th International Youth Environmental Forums of Baltic Countries «Ecobaltica 2002», «Ecobaltica 2004», Topical

Meeting of the European Ceramic Society "Structural chemistry of partially ordered systems. Nanoparticles and nanocomposites" (Saint-Petersburg, 2006 г.), Политехническом симпозиуме «Молодые ученые – промышленности Северо-Запада» (2007 г.).

**Публикации и личный вклад автора.** По теме диссертации в соавторстве опубликовано 20 работ, из них 3 статьи в журналах списка ВАК. По публикациям личный вклад автора от 30 до 70%.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 5 глав, результатов и выводов, списка литературы из 165 наименований, 12 приложений. Диссертация изложена на 170 с машинописного текста, содержит 21 таблицу и 35 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы.

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору литературы по:

- геоэкологическим аспектам систем питьевого водоснабжения, в том числе проблемам, связанным с антропогенным загрязнением поверхностных водоисточников и вторичным загрязнением воды в результате ее очистки и транспортировки к потребителю;
- характеристикам природно-технической системы (ПТС) питьевого водоснабжения Санкт-Петербурга (на примере которой выполнена работа), включающей следующие этапы водоподготовки: прехлорирование с аммонизацией, коагуляцию сульфатом алюминия, фильтрацию, ультрафиолетовое облучение (УФО), постхлорирование;
- исследованию водных гуминовых и белковых веществ, их влиянию на токсичность питьевой воды и анализу информативности нормируемых показателей ингредиентного мониторинга вод.

Во второй главе описаны **объекты и методы исследования**. Основными объектами являлись: 1) пробы воды из системы водоснабжения: невская вода (НВ) – водозабор на Главной водопроводной станции (ГВС); очищенная на ГВС вода (ОВ) после стадии коагуляции и после ультрафиолетового облучения (УФО); водопроводная вода (ВВ) – отбор у потребителей в СПбГПУ; 2) пробы из Невы и ее бассейна: вода Муринского ручья на различном расстоянии от выпусков бытовой канализации; невская вода – в различных точках в черте города, в том числе вблизи

мест впадения загрязненных притоков (Славянки, Охты, Черной речки); 3) подземные и поверхностные воды различных районов Санкт-Петербурга и Ленинградской области (исследовались для сравнения с водой ПТС Невы); 4) пробы антропогенных биоорганических стоков – бытовых сточных вод, фильтратов разложения твердых бытовых отходов (ТБО).

**Методы исследования.** Численную концентрацию коллоидных частиц (КЧ) определяли методом поточной ультрамикроскопии (ПУМ) на созданной в СПбГПУ лазерной установке, позволяющей регистрировать частицы размером более 65 нм (расчет на относительный показатель преломления 1,20) в интервале концентраций  $5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup> (без разбавления) и определять распределение частиц по размерам. Электрофоретическую подвижность частиц определяли методом микроэлектрофореза (МЭФ) на созданной в СПбГПУ установке с аналогичным разрешением с использованием видоизмененной ячейки Абрамсона. Среднюю электрофоретическую подвижность ( $U_{cp}$ ) определяли по скорости движения 20-40 частиц. Электрокинетический потенциал ( $\zeta_{cp}$ ) рассчитывали по уравнению Гельмгольца-

Смолуховского:  $\zeta_{cp} = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} \cdot U_{cp}$ . Погрешность обоих методов составляет 10-15%.

Мембранную фильтрацию проб воды проводили в тупиковом и тангенциальном режимах с использованием трековых мембран (ОИЯИ, г.Дубна) с диаметром пор 60 нм. Для определения дисперсного состава белоксодержащих примесей использовали мембраны с диаметром пор 350, 60 и 30 нм в тупиковом режиме. Выделение ГВ из воды проводили методом ионообменной хроматографии на ДЕАЕ-целлюлозе с последующей элюцией 0,3М NaOH и обессоливанием элюата на катионите КУ-2-8. Молекулярную массу мономеров выделенных ГВ определяли методом эксклюзионной хроматографии на сефадексе G-50 в слабощелочных условиях. Использовали жидкостной хроматограф (производства LKB, Швеция) с ультрафиолетовым детектором (254 нм). Погрешность определения молекулярной массы составляла 20%.

Спектры проб воды и растворов гуминовых веществ получали в ультрафиолетовой и видимой областях на спектрофотометре СФ-16 (ЛОМО, СССР),  $\lambda=190...350$  нм, и на фотоэлектроколориметрах КФК-3, КФК-3-01 (ЗОМО, Россия)  $\lambda=340...750$  нм. Расчет вклада светопоглощения ( $D_{\text{погл.}}$ ) и светорассеяния ( $D_{\text{расс}}$ ) в оптическую плотность проб воды ( $D$ ) проводили методом

спектротурбидиметрии (СТБ) при длине оптического пути  $l=5$  см с расчетом характеристических функций по Кленину и Щеголеву. Волновой экспонент  $n$ , характеризующий средний размер частиц, определяли по графику зависимости  $\lg D=A-n \lg \lambda$  в диапазоне  $\lambda=500...700$  нм, где отсутствует светопоглощение пробы.

Интенсивность флуоресценции ( $I_{\text{флу}}$ ) воды регистрировали на анализаторе Флюорат-02-Панорама (Люмэкс, Россия) при длинах волн возбуждения  $\lambda_{\text{возб}}$  210...500 нм и длинах волн регистрации  $\lambda_{\text{рег}}$  210...650 нм при средней чувствительности ФЭУ. Для учета поглощения пробой возбуждающего (при  $\lambda_{\text{возб}}$ ) и флуоресцентного (при  $\lambda_{\text{рег}}$ ) излучения получено уравнение, по которому проводили расчет коррекции приборных данных на первичный и вторичный внутренние фильтры (1и2ф):

$$I_{\text{люм2}}(1и2ф) = \frac{I_{\text{люм2}}}{\sqrt{I_{\text{он1}} \cdot I_{\text{фом1}}} \cdot \sqrt{\frac{I_{\text{фом2}}}{I_{\text{он2}}}}} = \frac{I_{\text{люм2}}(\text{полн})}{\sqrt{I_{\text{фом2}}(\text{опора})}}.$$

Отдельные спектры дополнительно

корректировали на спектральные характеристики ФЭУ и фотодиода.

Определение ХПК проводили по методике с фотометрическим окончанием на КФК-3-01 и флуориметре Флюорат-02-3М; содержание металлов в воде определяли по аттестованным методикам: инверсионно-вольтамперометрической на анализаторе ТА-2М и атомно-абсорбционной на анализаторе МГА 915. Содержание ГОС определяли по показателю адсорбируемые галогенорганические соединения (adsorbable organic halogens (AOX)) в Аналитическом центре технологического и экологического контроля в ЦБП ОАО «ВНИИБ». Содержание ГВ, выделенных из выборочных проб воды, определяли гравиметрическим методом. Концентрацию белка в воде и на трековых мембранах измеряли стандартным и модифицированным методом Лоури-Хартри с калибровкой по водным растворам сывороточного альбумина человека (САЧ). В главах 3, 4, 5 приведены полученные **результаты, их обсуждение и предлагаемые методики.**

### **Мониторинг потенциально токсичных примесей воды на разных участках системы водоснабжения**

В работах Молодкиной Л.М. с сотр. было показано присутствие полимеров гуминовой и белковой природы на поверхности коллоидных примесей водопроводной воды. Для выявления механизмов формирования подобных потенциально токсичных примесей в процессе водоподготовки нами был организован



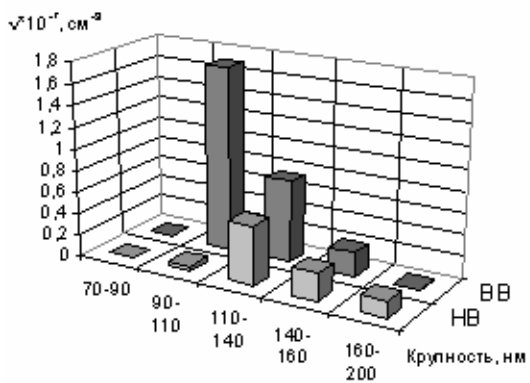


Рис. 1. Распределение КЧ по размерам в невской и водопроводной воде, определенное методом ПУМ

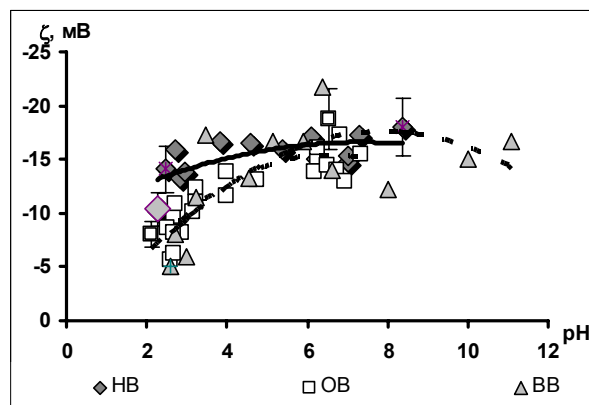


Рис.2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала КЧ от рН, определенная методом МЭФ

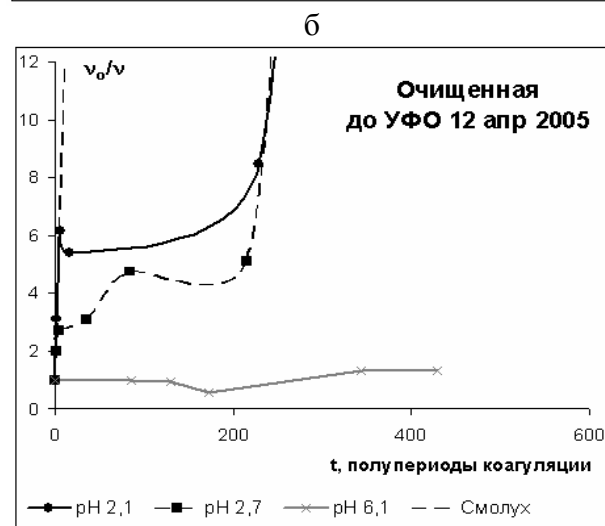
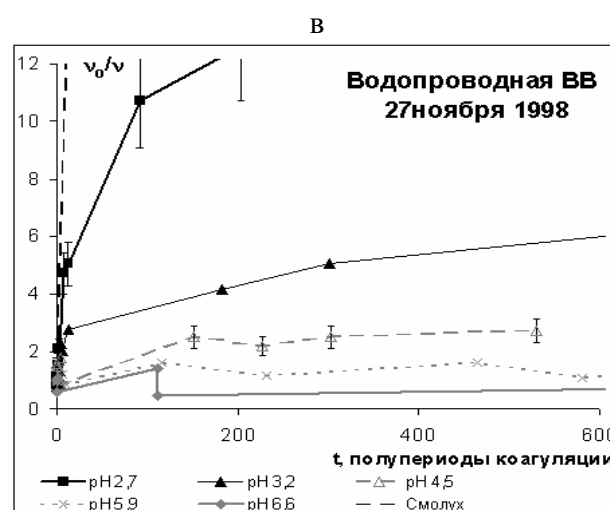
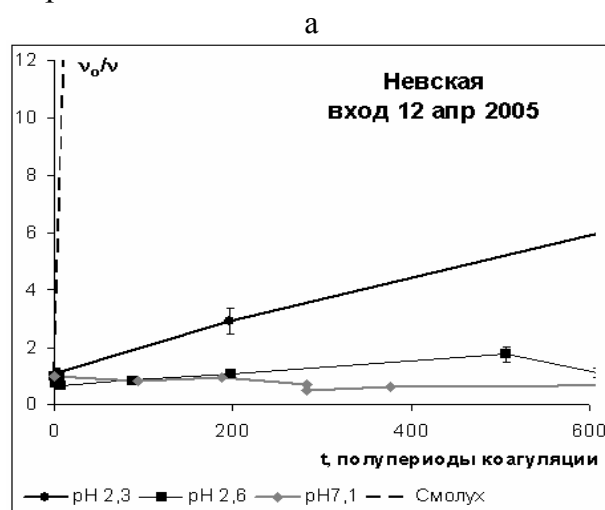


Рис.3. Примеры кривых коагуляции для проб невской, очищенной и водопроводной воды при различных значениях рН

мониторинг невской, очищенной и водопроводной воды, результаты которого представлены в главе 3. За десятилетний период наблюдения численная концентрация ( $v$ ) частиц размером ( $d$ )  $\sim 60-200$  нм варьировала в пределах  $(0,03...2,4) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ , причем значения не зависели от этапа водоподготовки. Однако средние размеры, распределение частиц по размерам, их растворимость при низких

значениях рН, суммарный заряд и поверхностные свойства в пробах очищенной и водопроводной воды отличались от характеристик частиц невской воды. Примеры различий продемонстрированы на рис.1-3. Различия свойств КЧ подтверждают преобразование форм нахождения гуминовых и белковых веществ в процессе водоподготовки. Сопоставление результатов с литературными данными о механизме коагуляционной очистки воды солями алюминия позволяет заключить, что при водоподготовке коллоидные примеси природной воды, в основном, удаляются, но образуются новые частицы из аквагидрокомплексов алюминия, растворенных гуминовых, белковых (и других органических) веществ, и часть из них остается в очищенной воде после стадий фильтрации.

Этот вывод подтверждается и результатами определения алюминия в составе коллоидных (крупнее 60 нм) и растворенных примесей воды. Общее содержание алюминия в ОВ и ВВ выше, чем в НВ (как в пробах воды - 0,03...0,44; 0,11...0,34; 0,02...0,09 мг/л, соответственно, так и в пересчете на одну частицу). Общее содержание алюминия не превышает ПДК для питьевой воды (0,5мг/л), но в ряде проб превышает норматив Всемирной организации здравоохранения (0,2мг/л).

Мониторинг вод разных участков системы водоснабжения по железу показал, что в результате водоподготовки может происходить как снижение, так и увеличение его концентрации. Максимально зарегистрированное превышение ПДК (в 4,6 раза) было следствием коррозии локального трубопровода. Доля железа в примесных частицах диаметром свыше 60 нм составила 30-90%. Экспериментальным и расчетным путем показано, что в пробах с превышением ПДК железо, в основном, входит в состав примесей микронных размеров. В составе коллоидных ( $d > 60$  нм) примесей водопроводной воды из токсичных металлов также обнаружена медь (более 50% при общей концентрации 9 мкг/л).

Полученные данные позволяют предложить метод ПУМ для контроля эффективности очистки воды от коллоидных примесей. Точку контроля целесообразно расположить после блока коагуляционной очистки (контактных осветлителей или отстойников).

При мониторинге вод рассматриваемой системы по примесям белковой природы проводили их фракционирование с использованием трековых мембран с диаметром пор 350, 60, 30 нм. Определено, что в невской и очищенных водах

преобладает мелкая фракция ( $d < 30 \text{ нм}$ ) в концентрации до 7 мг/л и 4-5 мг/л, соответственно; она же преимущественно удаляется при водоподготовке. В коллоидах питьевой воды размером свыше 60 нм находится около 1 мг/л белковых веществ. Поскольку нами показано, что основа таких частиц представлена гидроксидом алюминия, можно заключить, что данная фракция примесей обладает повышенной аллергенностью – чужеродные для человека белковые вещества связаны с коллоидным гидроксидом алюминия, применяемым в составе вакцин в качестве адьюванта, усиливающего иммунный (в том числе и аллергический) ответ.

Результаты мониторинга гуминовых веществ будут представлены ниже. Их распределение между коллоидной ( $d > 60 \text{ нм}$ ) и растворенной (включая высокодисперсную с  $d < 60 \text{ нм}$ ) фракциями составило для вод разных этапов системы питьевого водоснабжения до 10...20 мг/л и до 1 мг/л, соответственно.

Содержание и формы нахождения ГОС, которые могут поступать в питьевую воду как из Невы (фитопланктонные ГОС, пестициды), так с водопроводной станции (хлорирование водных ГВ), исследовали по показателю АОХ. В НВ обнаружено 15...18 мкгСl/л, в ОВ и ее фильтрате (диаметр пор 60 нм) 140...150 мкгСl/л, в ВВ 60...73 мкгСl/л. Около 40-60% АОХ из ВВ задерживается на ДЕАЕ-целлюлозе при выделении ГВ из воды, что указывает на присутствие ГОС в составе водных ГВ. Согласно литературным данным, среди мутагенных ГОС, образующихся при водоподготовке, есть не только низкомолекулярные (такие как хлороформ и тетрахлорметан, контролируемые в питьевой воде Санкт-Петербурга), но и высокомолекулярные, имеющие молекулярную массу 0,5...5 тыс. г/моль. Методом эксклюзионной хроматографии определили, что средние молекулярные массы мономеров ГВ в исследуемой ПТС составили 2,5...5 тыс. г/моль, т.е. относятся к токсической области.

### **Обоснование фотометрической и спектрофлуориметрической методик определения содержания гуминовых веществ**

Как отмечалось в главе 3, подавляющая массовая доля ГВ в воде системы водоснабжения Санкт-Петербурга находится в растворенном виде. Учитывая потенциальную токсичность ГВ, важно проводить мониторинг их растворенных форм для оценки состояния ПТС и эффективности водоподготовки. Ввиду отсутствия

информативных экспрессных методик, нами были обоснованы и методически разработаны два варианта определения растворенных ГВ на основе фотометрического (1) и спектрофлуориметрического (2) методов в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн (описанные в главе 4).

При определении коэффициентов зависимости аналитического сигнала от концентрации массу ГВ измеряли после извлечения из пробы методом ионообменной хроматографии, обессоливания и высушивания до постоянного веса. В широком диапазоне рН исследовали влияние кислотности среды на выбранные спектральные показатели.

1). Спектры оптической плотности ( $D$ ) воды и растворов ГВ имеют вид, типичный для ГВ – монотонное снижение  $D$  с увеличением длины волны. В целом спектры проб ОВ располагаются ниже спектров проб НВ, что отражает частичное удаление органических примесей при водоподготовке. В то же время, изменения оптической плотности воды после УФО не обнаружено. Транспортировка очищенной воды по водопроводным сетям приводит к незначительному возрастанию спектров (для ОВ и ВВ различия по  $U$ -критерию Манна-Уитни достоверны, а в соответствии с  $t$ -критерием Стьюдента находятся в границах статистического разброса данных).

Анализ водных гуминовых веществ традиционно проводят по измерению оптической плотности  $D$  при длине волны  $\lambda$ ; в качестве значения  $\lambda$  выбирают 250, 280, 360, 460, 670 нм или близкое к одному из них. Однако при этом не учитывается вклад светорассеяния ( $D_{\text{расс}}$ ) в величину  $D$ , хотя для проб воды он может быть определяющим. Методом спектротурбидиметрии (СТБ) нами определена доля  $D_{\text{расс}}$  от  $D$  вод с разных участков системы питьевого водоснабжения при различных длинах волн. Показано, что доля  $D_{\text{расс}}$  растет с увеличением длины волны, и при  $\lambda=364$  нм (на которой определяется показатель цветности) составляет до 50% для НВ и ОВ. При  $\lambda=250$  нм эта доля не превышает 35% (в среднем 25%). Поэтому для данной ПТС мы рекомендуем определять содержание ГВ при  $\lambda=250$  нм, используя соотношение:  
$$D_{\text{погл}250} \approx 0,75 \cdot D_{250}.$$

Для пересчета оптической плотности, отвечающей поглощению света гуминовыми веществами, в концентрацию нами определены коэффициенты поглощения  $a_{250}$  (в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ГВ} \cdot \text{л}$ ). Они составили  $7,1 \pm 1,1$  для НВ;  $7,4 \pm 0,9$  для ОВ и ВВ (близко к нижней границе литературных данных для водных ГВ:  $13 \dots 36 \text{ см}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ГВ} \cdot \text{л}$ ).

2) Для методического обоснования применимости спектрофлуориметрии к мониторингу вод из системы водоснабжения получены спектры флуоресценции проб воды в широком диапазоне длин волн возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}}$ ). В спектрах всех вод выявляются два пика белкового типа (фенольный при  $\sim 300$  нм и индольный при  $\sim 340$  нм) и пик гуминового типа (максимум при  $\sim 425$  нм) (для примера см. рис.4.).

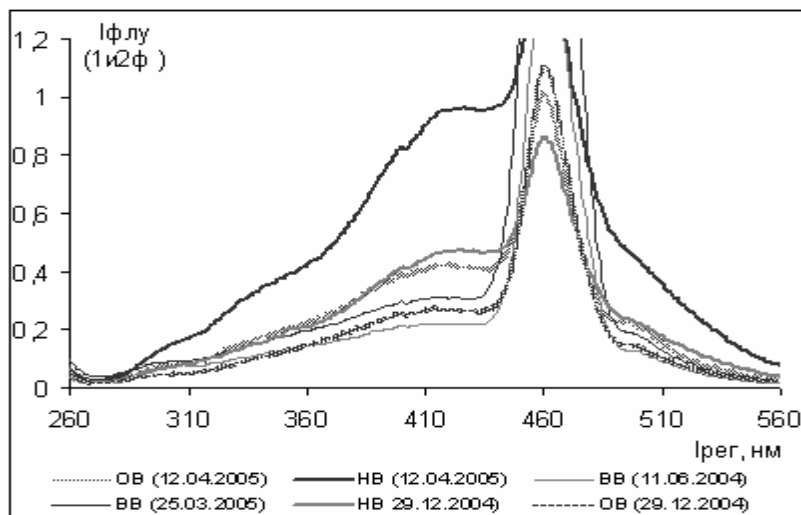


Рис.4. Примеры спектров флуоресценции невской, очищенной и водопроводной воды разных дат отбора при  $\lambda_{\text{возб}}=230$  нм. Данные скорректированы на поглощение возбуждающего и флуоресцентного излучения.

Построены зависимости положения максимума гуминового пика от  $\lambda_{\text{возб}}$  для природных и питьевых вод разного происхождения, показано, что их можно использовать как характеристические для определенных типов вод (в том числе выявлены качественные различия между положением максимума гуминового пика в НВ и ОВ). Показано, что наиболее информативной для мониторинга вод в системе водоснабжения является  $\lambda_{\text{возб}}=230$  нм (она позволяет регистрировать выявленные пики и при этом избежать мешающего влияния светорассеяния).

Для количественной оценки ГВ выбрана  $I_{\text{флу}}$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 425$  нм, близкая к максимумам гуминовых пиков в НВ и ОВ (и составляющая не менее 80% от максимальной флуоресценции гуминового пика для вод других природных источников). Коэффициент флуоресценции  $k_{230,425}$ , (в у.е. $\cdot$ г $^{-1}$ ГВ $\cdot$ л), вычисленный по  $I_{\text{флу}}$  воды, составил  $25,9 \pm 4,7$  для НВ,  $32,5 \pm 7,8$  для ОВ и ВВ.

По полученным коэффициентам  $a_{250}$  и  $k_{230,425}$  определено содержание ГВ в пробах воды из системы водоснабжения. Оно составило для НВ 20,4...39,2 мг/л (по  $D_{250}$ ) и 16,4...34,2 мг/л (по  $I_{\text{флу}}$ ), при этом флуоресцентный анализ по сравнению с оптическим давал стабильно более низкие значения (отношение концентраций  $C_{\text{флу}}/C_{D250}$  составило 0,6...0,87). Для ОВ и ВВ получено: 5,5...12,0 мг/л (по  $D_{250}$ ), 6,2...13,2 мг/л (по  $I_{\text{флу}}$ ). Расхождения с гравиметрическими данными не превышали  $\pm 20\%$ .

Приведенные значения концентраций ГВ в НВ и даже в ОВ находятся выше тех пределов, которые, по мнению зарубежных авторов [Gitis V. et al, Nicolau A.D. et al.], допустимы для применения хлорирования в технологии водоподготовки без предварительного удаления из воды ГВ сорбционными методами. Это свидетельствует о важности организации мониторинга ГВ в системе водоснабжения.

Мы рекомендуем использовать фотометрическую и спектрофлуориметрическую методики для мониторинга системы водоснабжения по содержанию ГВ (в точках подачи воды на станцию и после ее коагуляционной очистки).

### **Спектрофлуориметрическая методика определения загрязнений поверхностных вод антропогенными биоорганическими примесями**

В главе 1 показано, что косвенные показатели содержания органических веществ в природных и сточных водах (перманганатная окисляемость, ХПК, БПК<sub>5</sub>) не отражают качественный состав примесей, а методы их определения являются затратными (по времени и реактивам). На основе полученных экспериментальных данных нами была обоснована и разработана спектрофлуориметрическая экспресс-методика контроля биогенных загрязнений при поступлении антропогенных биоорганических стоков в притоки Невы (изложенная в главе 5).

Она основана на различиях в соотношении  $I_{флу}$  флуорофоров белкового и гуминового типа между органическими примесями природных вод и антропогенных биоорганических стоков – бытовых сточных вод, фильтратов твердых бытовых отходов. Методика предполагает получение спектров флуоресценции для незагрязненной (фоновой) и для анализируемой (загрязненной) воды при  $\lambda_{возб.}=230$  нм. По спектрам определяют  $I_{флу}$  при  $\lambda_{рег}=300$  нм ( $I_{флу300}$ ) и  $\lambda_{рег}=425$  нм ( $I_{флу425}$ ) (с коррекцией на 1и2ф). Адаптация методики к конкретному водному объекту предполагает анализ нескольких незагрязненных проб для установления границ естественного варьирования фона. Затем вычисляют отношение  $X=I_{флу300}/I_{флу425}$  для исследуемой пробы ( $X_{проба}$ ) и для фона ( $X_{фон}$ ). Загрязнение, т.е. превышение над фоном, оценивают по показателю  $A$ , вычисляемому как  $A=(X_{проба}-X_{фон})/X_{фон}$ . Значение  $A\leq 0$  соответствует отсутствию загрязнения,  $0<A\leq 1$  – среднему загрязнению,  $A>1$  – сильному загрязнению.

Использование значений  $X$  по ряду экспериментальных данных для природных, бытовых сточных вод и фильтратов ТБО позволило расчетным путем

определить объемную долю стоков в невской воде, регистрируемую как загрязнение по данной методике. Она составила:  $\geq 5\%$  для бытовых сточных вод;  $\geq 20\%$  для частично очищенных бытовых сточных вод;  $\geq 1\%$  для фильтрата свежих ТБО;  $\geq 10\%$  для фильтрата частично разложившихся ТБО. Однако ввиду высокой разбавляющей способности Невы (средний годовой сток реки 80 млрд м<sup>3</sup>/год, поступление сточных вод до 2 млрд м<sup>3</sup>/год), а также широкого интервала сезонного варьирования показателя  $X$  для невской воды, методику целесообразно применять либо для притоков с небольшими расходами, либо вблизи мест впадения загрязненных притоков в Неву.

Методика была опробована на участке Муринского ручья, где расположены два действующих выпуска городской канализации (см. рис. 5). Загрязнение сточными водами зарегистрировано в точках 4 - 12 (значения  $A$  составили от 0,7 до 8,0). При этом антропогенные биоорганические примеси выявлены не только вблизи выпусков, но и на расстоянии около 1 км ( $A=1,8$  и 1,4), где их признаки не регистрировались органолептически. Полученные результаты подтверждены анализом органических (по ХПК) и неорганических примесей (методом капиллярного электрофореза).



Рис.5. Схема отбора проб на участке Муринского ручья. Выпуски городской канализации находятся в точке 4 и между точками 10 и 11.

При исследовании проб воды р.Невы (отобранных с катера на расстоянии 1-10 м от берега) загрязнения были обнаружены в местах впадения притоков Славянки, Охты, Черной речки. При сравнении с верхней границей фонового интервала для НВ значения  $A$  составили 0,10; 0,30 и 0,30, соответственно, а при расчете относительно фонового уровня НВ выше притока – 0,18; 0,55; 0,45, соответственно.

В дополнение к показателям  $X$  и  $A$  можно использовать также более чувствительные в обнаружении антропогенных биоорганических примесей показатели  $Y$  и  $B$ , основанные на регистрации индольного люминофора ( $\lambda_{\text{пер}}=340\text{нм}$ ), вычисляемые по аналогичным формулам. Однако, их применение требует дополнительной обработки спектров для вычленения налагающихся пиков.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведенный мониторинг системы питьевого водоснабжения по ряду показателей взвешенных и растворенных минеральных и биогенных примесей природных и питьевых вод показал целесообразность модернизации технологии водоподготовки и системы ее контроля, а также замены сооружений, максимально подверженных коррозии (локальных трубопроводов).

2. Показано высокое содержание (до 15 мг/л) биогенных веществ (гуминовых и белковых) в очищенной (питьевой) воде, что способствует развитию в ней микрофлоры и биологическому обрастанию сооружений для хранения и транспортировки воды.

3. Мониторинг системы питьевого водоснабжения по ряду показателей коллоидных примесей показал их различное происхождение в пробах природной воды и воды, обработанной по технологии, включающей стадию коагуляции солями алюминия, что связано с удалением взвешенных примесей природной воды и образованием новых потенциально токсичных коллоидов из аквагидрокомплексов алюминия и растворенных гуминовых и белковых веществ.

4. Белковые вещества содержатся в примесях разной степени дисперсности ( $d > 0,35 \mu\text{м}$ ,  $60 \text{ нм} < d < 350 \text{ нм}$ ,  $30 \text{ нм} < d < 60 \text{ нм}$ ,  $d < 30 \text{ нм}$ ) как в невиской, так и в очищенной воде; в процессе водоподготовки удаляются преимущественно молекулярно растворенные и высокодисперсные белоксодержащие примеси ( $d < 30 \text{ нм}$ ).

5. Токсичные примеси питьевой воды распределены между взвешенными ( $d > 60 \text{ нм}$ ) и высокодисперсными и растворенными формами ( $d < 60 \text{ нм}$ ) следующим образом:

- в составе частиц с  $d > 60 \text{ нм}$ : 30-80% алюминия, ~ 50% меди, 30-90% железа, до 1 мг/л наиболее аллергенно-опасных белковых примесей в соединении с адьювантом (гидроксидом алюминия);

- в составе примесей с  $d < 60 \text{ нм}$ : адсорбируемые на активированном угле ГОС в концентрации, превышающей фоновую для невиской воды в 4 - 10 раз.

6. Обоснована методика проведения спектрофлуориметрического анализа природных и питьевых вод с коррекцией спектров на поглощение возбуждающего и флуоресцентного излучения. Показано, что при оптимальной для анализа длине волны возбуждения, равной 230 нм, в пробах НВ, ОВ и ВВ выявляются флуорофоры белкового типа (с максимумами флуоресценции при 300 и 340 нм) и гуминового типа



(максимум при 420-430 нм); получены зависимости положения максимума флуоресценции гуминового пика от длины волны возбуждения, характеризующие различные типы природных водоисточников.

7. Обоснована, разработана и опробована спектрофлуориметрическая экспресс-методика определения гуминовых веществ в процессе водоподготовки (с точками контроля – после этапа механической очистки воды из водоисточника и после этапа коагуляционной очистки), а также экспресс-методика обнаружения антропогенных биоорганических стоков в поверхностных водах (для ПТС Невы: в притоках, а также в местах их впадения в Неву).

Список публикаций по теме работы:

1. Молодкина Л.М., Андрианова М.Ю., Полякова А.А. Мониторинг коллоидных токсикантов водопроводной воды Санкт-Петербурга. / "Акватерра". Материалы международной конференции, С-Петербург, 9-12 ноября 1999г.
2. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М.. Мониторинг коллоидных токсикантов питьевой воды С-Петербурга. / Материалы Итогового семинара по физике и астрономии по результатам конкурса грантов 2001 года для молодых ученых, Санкт-Петербург, 7 февраля 2002г.
3. Молодкина Л.М., Андрианова М.Ю., Полякова А.А.. Мониторинг коллоидных примесей водопроводной воды Санкт-Петербурга, являющихся потенциальными токсикантами. / Региональная экология, 2002, № 3/4 (19), С. 46-49.
4. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М. Оценка влияния водопроводной сети на качество питьевой воды. / Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий. Материалы научно-практ. конф. и школы-семинара (18-20 июня 2002г.) Изд-во СПбГПУ, 2002, Т.1, С.170-175.
5. Molodkina L.M., Andrianova M.Ju. Monitoring of colloidal and molecular-dissolved forms of humic impurities of St.Petersburg tap water./ The IV-th youth environmental forum " Ecobaltica 2002", St.Petersburg, Russia, October 21-23, 2002, book of abstracts and papers, p.135.
6. Молодкина Л.М., Андрианова М.Ю., Матвеева А.Г. Мониторинг питьевой воды Санкт-Петербурга: от станции водоподготовки до потребителя. Научно-технические ведомости СПбГПУ, Изд-во СПбГПУ, 2003, № 1 (31). С. 63–64.
7. Молодкина Л.М., Матвеева А.Г., Андрианова М.Ю., Данилов В.М. Анализ качества водопроводной воды, поступающей в Политехнический университет через разные сети городского трубопровода. / Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий. Материалы научно-практ. конф. и школы-семинара (14-16 июня 2003г.) Изд-во СПбГПУ, 2003, С.111-117.
8. Молодкина Л.М., Матвеева А.Г., Андрианова М.Ю., Данилов В.М. Анализ качества водопроводной воды, поступающей к потребителю в Политехническом университете. / Там же, С.104-110.
9. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М.. Изменение состава и состояния диспергированных и растворенных примесей невской воды в процессе водоподготовки и транспортировки. / XXXII неделя науки СПбГПУ. Материалы

межвуз. научно-технической конф. (24-29 ноября 2003 г.), Изд-во СПбГПУ, 2004, С.50-51.

10. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М.. Флюорат-02-Панорама в исследовании водных природно-технических систем. / Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий. Научно-практ. конф. и школа-семинар (17-20 июня 2004 г.) Сб. трудов. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004, с.15-23.

11. Характеристика спектров флюоресценции питьевых, природных и сточных вод / М.Ю.Андрианова, Е.В. Хаустова, Д. Кадиевич, Л.М. Молодкина, В.М. Данилов. // Там же, С. 23-28.

12. Флюоресцентные свойства растворов гуминовых соединений в зависимости от рН и концентрации. / М.Ю. Андрианова, Д. Кадиевич, Л.М. Молодкина, В.М. Данилов // Там же., С. 9-15.

13. Сравнение природной и питьевой воды по дисперсному состоянию примесных компонентов. / Е.В. Хаустова, М.Ю. Андрианова, М.П. Вовк, Л.М. Молодкина, В.М. Данилов // Там же, С.78-82.

14. Андрианова М.Ю., Хаустова Е.В., Молодкина Л.М. Фотолюминесцентный анализ питьевых вод и высокомолекулярных органических компонентов. // V Международный молодёжный экологический форум «Экобалтика 2004», 16-18 июня, 2004, С.-Петербург, С.72.

15. Изменение содержания и фазово-дисперсного состояния некоторых потенциально опасных примесей питьевой воды в процессе водоподготовки и транспортировки. / М.Ю. Андрианова, Е.В. Хаустова, М.П. Вовк, Л.М. Молодкина // Там же, С.74.

16. Качественный анализ природных, питьевых и сточных вод спектрофлуориметрическим методом. / М.Ю. Андрианова, Л.М. Молодкина, Е.В. Хаустова, Д. Кадиевич // Научно-технические ведомости СПбГПУ, Изд-во СПбГПУ, 2005 № 1(39). С. 86-90.

17. Интегральная характеристика гуминовых примесей питьевых вод на основе спектров их флюоресценции. / Андрианова М.Ю., Зернова И.В., Кузнецова А.В., Вовк М.П., Молодкина Л.М., Данилов В.М. // Труды 5-й Научно-практ. конф. и школы-семинара «Формирование технической политики инновационных наукоемких технологий (16-18 июня 2005г.). СПб: Изд-во ГОУ ВПО «СПбГПУ». С.14-20.

18. Сравнение питьевых и природных вод северо-западного региона по спектрам флюоресценции / М.Ю. Андрианова, И.В. Зернова, А.В. Кузнецова, М.П. Вовк, Л.М. Молодкина, В.М. Данилов // Там же. С. 20-26.

19. Nanoparticles of tap water – content of toxic compounds and kinetics of coagulation / L.M. Molodkina, M.Yu. Andrianova., E.V. Golikova, Yu.M. Chernoberezhsky // Book of abstracts "Structural chemistry of partially ordered systems. Nanoparticles and nanocomposites" ( June 27-29. 2006) Saint-Petersburg , Russia. P.113.

20. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М., Данилов В.М. Спектрофлуориметрический анализ природных и питьевых вод. / Научно-технические ведомости СПбГПУ, Изд-во СПбГПУ, 2007, т 1(49). С. 141-148.