

## Проблемы мониторинга безопасности систем централизованного водоснабжения и перспективы их решения

В. В. Некрасов

*ВИКТОР ВАСИЛЬЕВИЧ НЕКРАСОВ — кандидат физико-математических наук, научный консультант Центрального научно-исследовательского института авиационных ракетных комплексов и систем. Область научных интересов: строение вещества, супрамолекулярные эффекты фотоники многокомпонентных конденсированных систем, инструментальный анализ.*

*125190 Москва, Ленинградский пр., 80, корп. А, E-mail nekrasov@cc.nifhi.ac.ru*

Ухудшающееся экологическое состояние источников водоснабжения приобретает все более угрожающий глобальный характер. По оценкам экспертов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), сегодня более миллиарда человек, т.е. каждый шестой из всех населяющих планету людей, пьет воду, не отвечающую по чистоте требованиям безопасности [1].

Проникновение в среду обитания человека и, в частности, в источники водоснабжения техногенных продуктов ведет к усиливающимся патологическим природным и социальным процессам, ускоренной деградации природных и социальных качеств человека, угрожающей потерей здоровья, сокращением продолжительности жизни и в конечном счете невозможной потерей генофонда [2]. Проблема усугубляется возникшей в последние годы угрозой терроризма. При этом технологический терроризм представляется одним из наиболее опасных по возможному социальным последствиям. По существующим оценкам, применение таких средств технологического террора, как сильнодействующие ядовитые вещества и патогенные микроорганизмы, способно нанести значительно более серьезный ущерб жизни людей по сравнению даже с современными видами вооружений. А материальный ущерб, обусловленный последствиями террористического акта, может составлять более 200 тыс. долл. на душу населения [3].

Одним из важнейших звеньев комплекса эффективной защиты, профилактики и снижения последствий от экологически вредных техногенных воздействий и актов терроризма является непрерывный мониторинг безопасности систем жизнеобеспечения и, в частности, систем водоснабжения, проводимый с необходимой надежностью и периодичностью. При этом совершенно очевидно, что наиболее предпочтительны такие методические и аппаратно-технологические решения контроля, которые обеспечивают минимальное время получения конечного аналитического отклика.

В настоящее время для контроля качества и безопасности воды используется практически весь имеющийся арсенал аналитических методов [4, 5]. При этом для получения адекватной картины требуется контролировать сотни регламентируемых показателей [6, ба]. Однако все применяемые сегодня методы не обеспечивают должного уровня решения этой задачи.

Проблемы мониторинга качества и безопасности воды обусловлены как многокомпонентностью состава водных примесей, так и низким содержанием (даже в

загрязненных водах) определяемых веществ. Процессы переработки, транспортировки и, как это ни парадоксально, даже очистка воды зачастую приводят к появлению в воде новых примесей. Поэтому проблема контроля воды в системах водоснабжения, особенно на присутствие органических примесей, представляет собой самостоятельную актуальную задачу [7]. Даже при использовании современных аналитических методов эта задача остается крайне сложной. Проведение регламентируемого комплекса аналитических процедур возможно только в условиях специализированных лабораторий и требует привлечения высококвалифицированного персонала. Такие исследования являются зачастую неоправданно дорогостоящими, требуют больших затрат времени и за редкими исключениями неприменимы для работы во внелабораторных («полевых») условиях [8, 9].

Существующие стандартные подходы к контролю безопасности воды как в нашей стране, так и за рубежом имеют ряд других недостатков, частично освещенных в [2, 3, 6, 8, 9]. Эти недостатки касаются общей методологии стандартных анализов, а также далеко не полного перечня веществ, подлежащих контролю по стандартным методам. В частности, общепринятый стандартный контроль качества воды состоит примерно на 40% в оценке ее органолептических свойств, определении мутности и содержания взвешенных частиц, что явно недостаточно для получения адекватной информации о санитарно-гигиеническом состоянии воды. Около 20% анализов — это определение различных суммарных показателей, подавляющее большинство из которых эффективно для оценки безопасности воды лишь при высоких уровнях ее загрязнения [6], 29% анализов приходится на долю определения неорганических веществ и лишь 3% — на долю органических загрязняющих продуктов, тогда как именно к классу органических соединений относится подавляющая доля всех водных загрязнителей, представляющих наибольшую угрозу.

Перечень определяемых стандартными процедурами веществ регламентируется нормативно-технической документацией ведомств, контролирующих состояние окружающей среды. Об адекватности этого перечня реальной ситуации можно судить по следующим оценкам [2]. Согласно данным ВОЗ, в настоящее время в промышленной и бытовой технологии используют до 500 тысяч соединений, в основном органических, из которых более 40 тысяч вредны для здоровья, а около 12 тысяч — токсичны. В Российской

Федерации установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) примерно для 1400 веществ в воде, т.е. регламентирующий перечень охватывает лишь немногим более 2% от всех известных вредных веществ, представляющих потенциальную опасность. Этот список включает не более 12% даже из таких веществ, которые обладают сугубо токсическими свойствами. Но даже и в рамках этого, ограниченного круга подлежащих официально контролю объектов лишь немногие из стандартных методик, в том числе и основанные на использовании современных физических методов, обеспечивают возможность определения загрязнения на уровне ПДК [6].

Проблема осложняется еще и тем обстоятельством, что в анализируемых водных объектах, наряду с нормируемыми веществами-загрязнителями, зачастую присутствуют в значительных количествах фоновые вещества, ассортимент и степень опасности которых едва ли могут быть предсказуемы. Многие соединения, попадая в окружающую среду, подвергаются превращениям с образованием более токсичных веществ, чем исходные. Между тем существующие стандартные подходы практически не обеспечивают контроль неизвестных ненормированных соединений (их выявление и идентификацию) в пробах. Это обстоятельство является принципиальным ограничением всех систем мониторинга, функционирующих в рамках концепции обнаружения приоритетных регламентируемых компонент.

Крайне низкое (на уровне следовых количеств) содержание загрязняющих веществ в водных системах осложняет как определение этих объектов в анализируемых средах, так и установление ПДК искомым соединений. Для решения этих задач обычно осуществляют разделение и концентрирование определяемых индивидуальных веществ [10]. Однако такая предварительная подготовка пробы неизбежно приводит к увеличению временных затрат. Процесс подготовки пробы зачастую занимает более 90% от всего времени анализа. В случае микробиологических определений подготовка пробы может занимать от двух до нескольких десятков суток [3]. Изменчивость состава органических веществ за промежуток времени между пробой и анализом предопределяет высокий уровень методических погрешностей [8].

Вся совокупность требуемых аналитических процедур резко увеличивает трудоемкость системы мониторинга и определяет его низкую рентабельность, особенно при контроле небольших по объему систем централизованного водоснабжения. Именно с этим связан тот факт, что 89% из всех случаев нарушений норм качества и безопасности, даже в таких развитых странах, как США, приходится на системы водоснабжения небольших населенных пунктов, причем 88% нарушений относится к несоответствию стандартам микробиологических показателей [5, 11, 12].

Анализ перечисленных проблем показывает, что организация мониторинга безопасности систем водоснабжения на базе существующих стандартных аналитических методик трудно осуществима, если учесть очень большое количество решаемых задач контроля и достаточно жесткие требования. Эколого-аналитический контроль становится особенно сложным, если отсутствует предварительная информация о факте

загрязнения воды и об искомом соединении, либо если природа опасных веществ вообще неизвестна. В этом случае в рамках существующих методик решение проблемы в полном объеме вообще едва ли достижимо и требует привлечения принципиально новых подходов.

Одним из перспективных направлений на пути решения проблемы мониторинга безопасности водных систем, обеспечивающих значительный прогресс в этой области, является рациональный систематический анализ обобщенных интегральных показателей, характеризующих качественный и количественный состав микропримесей [13]. Следует отметить что это, новое по своей сути, направление анализа требует несколько нетрадиционного и более широкого взгляда на проблему обобщенных показателей, включая и определенное изменение ряда традиционных «философских» концептуальных понятий химического анализа [13а].

Принципиальной особенностью такой трактовки систематического анализа обобщенных интегральных показателей является, в частности, отказ от разделения многокомпонентного объекта на составляющие фракции (или обогащение образца теми или иными фракциями) с последующим покомпонентным анализом и замена такой методологической парадигмы иным концептуальным подходом, при котором сложный объект как целое характеризуется неким набором взаимодополняющих экспериментально измеряемых параметров. При этом анализируется большой массив экспериментальных данных, являющийся многопараметрическим обобщенным образом — как бы «отпечатком пальцев» объекта. Начиная с некоторого критического объема массива экспериментальных данных, методика будет давать однозначную информацию о присутствии малых (в том числе следовых) количеств искомого вещества в анализируемой среде. Для любого сколь угодно сложного объекта может быть составлена достаточно большая база данных его обобщенных физико-химических показателей, обеспечивающая решение аналитической проблемы. Очевидно, что реализация возможностей анализа по обобщенным интегральным показателям предполагает использование современных средств вычислительной техники. Это обеспечивает также минимизацию временных затрат на проведение комплексного анализа обобщенных показателей, отражающих одновременно проходящие в исследуемом объекте физико-химические процессы с параллельной (в реальном масштабе времени) обработкой поступающей многомерной информации [9]. На перспективность применения такой принципиально новой методологии в решении широкого круга разных аналитических задач указывается в [13б].

Необходимый массив экспериментальных данных, характеризующий обобщенные показатели искомого свойства объекта, может быть получен с использованием самых разнообразных инструментальных решений, основанных на различии сорбционных, электрических, оптических и других свойств компонент анализируемой смеси [14–22]. Не останавливаясь на экспериментальной специфике каждого из упомянутых подходов, отметим лишь, что характерной особенностью их реализации в рамках методологии комплексного многопараметрического анализа обобщенных показателей является отсутствие жестких требований к

высокой селективности (избирательной чувствительности) сенсорных устройств по каждому компоненту сложной смеси. Решающую роль здесь играют различия количественных откликов (перекрестная чувствительность) в массиве получаемых аналитических сигналов [9]. Такая возможность может быть достигнута как путем формирования определенного набора измерительных сенсоров и (или) их распределенных аналитических параметров [14–17], так и выбором подходящего метода и (или) алгоритма измерений [17–22].

Несмотря на сравнительную новизну, комплексный анализ по обобщенным интегральным показателям находит все более широкое применение в решении самых разнообразных аналитических задач. Продемонстрирована эффективность этого подхода для обнаружения взрывчатых, наркотических веществ и анаболиков [14–16, 26]; для контроля качества, безопасности и потребительских свойств ряда пищевых [17, 19, 23, 27] и других продуктов промышленного производства [18, 21, 24, 25, 27]; в решении задач мониторинга объектов окружающей среды [27–31]. Результаты этих работ свидетельствуют о том, что методологический подход, основанный на анализе комплексных обобщенных показателей, способен обеспечить качественный прорыв в технологиях инструментального анализа и открывает перспективы развития новых методик непрерывного мониторинга и экспресс-диагностики загрязнения объектов, в том числе неизвестными соединениями. Типичным примером практического приложения подобного аналитического подхода к решению современных проблем микроанализа является разработка устройств «электронный нос» [14, 15], уже официально признанных правительственными ведомствами США в качестве эффективно-аналитического инструмента антитеррористической службы [16]. Этот факт является ярким свидетельством того, что новые технологии анализа, основанные на рациональном использовании обобщенных показателей, способны обеспечить и качественно новый уровень аналитического приборостроения [9].

Рассмотрим возможности применения методологии комплексного многопараметрического анализа для целей мониторинга водных систем на примере экспериментальных результатов работ [27, 29–31]. Физической основой сенсорных устройств, использованных в этих работах для получения набора взаимодополняющих обобщенных аналитических параметров, были выбраны методы фотоабсорбционной и люминесцентной спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах оптического спектра. Получение и обработку экспериментальных данных осуществляли в соответствии с методикой [21, 22]. Не углубляясь в методические тонкости этих процедур, уделим основное внимание обсуждению результатов работ, а именно, возможности извлечения из спектроскопических данных количественных показателей, характеризующих состояние и безопасность водных объектов в режиме реального вре-

мени без применения каких-либо предварительных процедур подготовки и (или) обогащения пробы.

Методы спектрального анализа в выбранном оптическом диапазоне представляются привлекательными для контроля многокомпонентных водных смесей по следующим причинам. Такие спектры отражают как компонентный состав смеси и свойства составляющих индивидуальных компонент, так и сложный набор взаимодействий компонент смеси нековалентной природы — супрамолекулярные взаимодействия [32]. Эти взаимодействия, определяющие надмолекулярную структуру вещества, для воды играют важнейшую роль, определяя в значительной степени ее физико-химические свойства. Зачастую именно супрамолекулярные взаимодействия изменяют, а порой и обуславливают химическую и биологическую активность присутствующих в воде соединений. Эти же взаимодействия ответственны и за особенности формирования оптических спектров [33–36]. В силу этих обстоятельств оптические спектры многокомпонентных систем обладают уникальной чувствительностью к малейшим изменениям их компонентного состава, проявляющейся как за счет механизмов внутримолекулярной фотоники, так и вследствие влияния на спектроскопические параметры индивидуальных молекул механизмов супрамолекулярных взаимодействий и обусловленной ими микрогетерогенной структуры оптических свойств реальных объектов.

Набор доступных для экспериментального наблюдения спектроскопических параметров водных систем формируется в ходе комплекса практически одновременно протекающих процессов взаимодействия анализируемого объекта с оптическим излучением. Этот набор определяется тремя основными характеристиками: способностью анализируемого образца пропускать зондирующее излучение  $T(\lambda)$ , рассеивать это излучение  $S(\lambda)$  и трансформировать его в люминесценцию  $L(\lambda)$  (рис. 1).

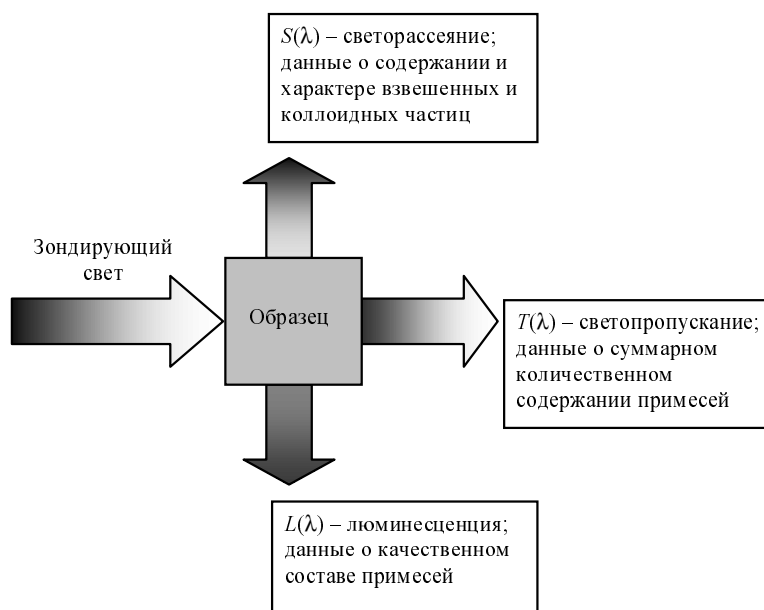


Рис. 1. Взаимодополняющие спектроскопические параметры водных систем и характеризующие ими свойства микропримесей

Спектральные проявления каждой из этих характеристик и пространственное распределение интенсивности вторичного излучения связаны с физико-химическими и структурными свойствами анализируемой системы фундаментальными физическими закономерностями. Уже в силу этого указанные характеристики обладают перекрестной чувствительностью к различным свойствам примесных компонент.

Кроме того, имеет место также перекрестная чувствительность каждого параметра к одинаковым физико-химическим свойствам анализируемой системы. Так, светорассеяние обусловлено оптической неоднородностью анализируемого объекта. Спектральная зависимость «чистого» светорассеяния  $S(\lambda)$  определяется в основном размерами и содержанием коллоидных и взвешенных частиц, не способных поглощать оптическое излучение на наблюдаемой длине волны, но имеющих коэффициент преломления, отличный от воды. Наличие молекулярного поглощения в той или иной степени искажает (ослабляет) величину светорассеяния. Характер этих искажений определяется суммарным поглощением частиц, содержащихся в водном объекте в молекулярно-дисперсном состоянии. Как известно, поглощение многокомпонентных систем есть результат аддитивного наложения этого свойства всех индивидуальных частиц, которое зависит от их химического строения и концентрации. Для идеальных растворов, состоящих из частиц с одинаковыми значениями коэффициента преломления и не способных рассеивать зондирующее излучение, параметр пропускания света  $T(\lambda)$  однозначно определяется поглощением этих частиц. Наличие светорассеивающих свойств у анализируемого объекта ведет к увеличению экспериментально измеряемых значений параметра  $T(\lambda)$ .

Люминесцентные свойства вещества — параметр  $L(\lambda)$  — определяются исключительно способностью молекул трансформировать поглощенную энергию в излучение другого спектрального диапазона. Это в некоторой степени минимизирует искажения спектра люминесценции, вносимые поглощением и рассеянием света. В результате повышается селективная чувствительность этого параметра к индивидуальным физико-химическим свойствам люминесцирующих систем, что делает параметр  $L(\lambda)$  наиболее информативной характеристикой качественного состава анализируемого объекта.

В общем случае в измеряемые спектральные характеристики  $S(\lambda)$ ,  $T(\lambda)$  и  $L(\lambda)$  анализируемого объекта всегда в той или иной мере вносят вклад механизмы и рассеяния, и поглощения света. Соотношение вкладов индивидуальных механизмов в эти спектральные зависимости определяет их аналитическую информативность, получаемую в рамках методологии комплексного анализа обобщенных показателей. Немаловажным обстоятельством в пользу такого выбора является и принципиальная возможность измерения всей совокупности отраженных на рис. 1 параметров в едином аналитическом цикле с помощью одного специализированного измерительного устройства [22]. Такая возможность способствует как уменьшению экспериментальных погрешностей, так и минимизации временных затрат на проведение измерений.

Еще одно достоинство выбранного спектрального диапазона измерений связано с тем, что вода как индивидуальное химическое соединение практически не поглощает в выбранном диапазоне длин волн и не способна люминесцировать. Все регистрируемые спектральные характеристики водных объектов в этом диапазоне обусловлены исключительно примесями. Именно поэтому такие характеристики, как мутность и цветность воды, входят в круг регламентированных показателей качества воды [5, 37]. Отметим, что стандартные методики определения этих показателей, основанные на применении калибровочных стандартных образцов, достаточно трудоемки, а их корректность неоднократно подвергалась обоснованной критике [6, 8]. В то же время известно, что интегральное поглощение воды коррелирует с рядом определяемых независимыми методами обобщенных показателей, характеризующих общее содержание органических примесей в водных объектах [6]. В [27, 31] показано, что обработка экспериментальных фотометрических данных специфическими математическими методами позволяет извлечь из них дополнительную информацию. Рассмотрим это на реальном примере.

На рис. 2а приведены спектры поглощения нескольких образцов воды разного качества из одного и того же региона. Воду, подвергнутую технологической очистке, представляют образцы 1 (вода из городской магистрали после дополнительной очистки дистилляцией) и 2 (вода из городской магистрали централизованного водоснабжения). Поверхностные воды представляют образцы 3 (природная вода из района городского водозабора) и 4 (природная вода, загрязненная городскими стоками). Как видно из рис. 2а, переход от дистиллированной воды (спектр 1) к водопроводной (спектр 2), природной (спектр 3) и загрязнение последней городскими стоками (спектр 4) сопровождается закономерным увеличением оптической плотности. Интегральный показатель суммарного содержания микропримесей в образцах (рис. 2б), опреде-

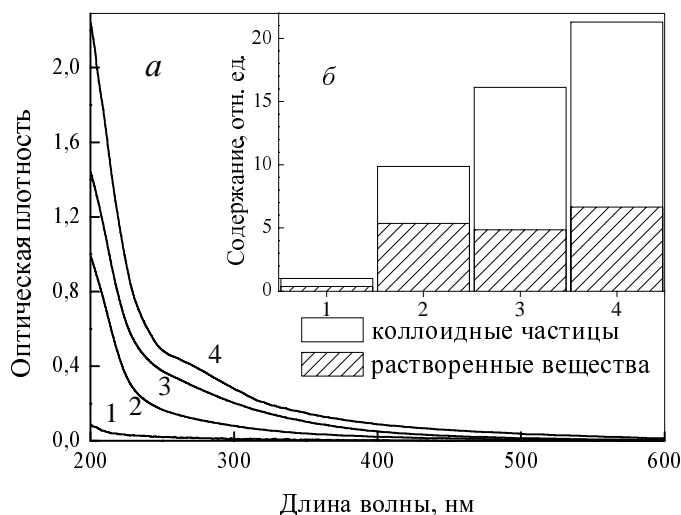


Рис. 2. Спектры поглощения воды (а) и общий уровень и распределение в ней микропримесей в коллоидной и молекулярной формах (б):

1 — дистиллированная вода; 2 — водопроводная вода; 3 — природная вода (водозабор); 4 — природная вода, загрязненная городскими стоками

ляемый как площадь под соответствующими спектрами, по мере перехода от дистиллята к сточной воде возрастает более чем в 20 раз. Из рис. 2б также следует, что стандартные промышленные методы очистки воды обеспечивают уменьшение общего содержания микропримесей в 1,5 раза, а дополнительная очистка этой воды дистилляцией снижает их содержание еще на порядок.

Комплексный анализ спектрофотометрических параметров указывает на то, что наблюдаемая оптическая плотность в значительной степени обусловлена светорассеянием [31]. Для дистиллированной воды этот параметр практически полностью определяется частицами молекулярных размеров (~5–10 нм). Для образцов 1, 3 и 4 относительный вклад светорассеяния практически одинаков (65–70%), тогда как для водопроводной воды он существенно меньше (~45%).

Учет вклада светорассеяния позволяет определить относительное содержание микропримесей, присутствующих в образцах в молекулярной форме (заштрихованная часть гистограмм на рис. 2б). Как видно из рисунка, содержание растворенных микропримесей в водопроводной воде практически не отличается от содержания их в исходной воде из источника водозабора. Этот неожиданный на первый взгляд факт заслуживает особого внимания. Природа его вполне объяснима. Существующие технологии водоочистки нацелены почти исключительно на обеззараживание воды и очистку ее от коллоидных и взвешенных частиц методами отстаивания, коагуляции и фильтрации. И эту функцию они выполняют вполне эффективно. Как можно видеть из рис. 2б, содержание коллоидной компоненты в водопроводной воде почти втрое меньше, чем в исходной, не прошедшей очистку. Вместе с тем существующие технологии очистки воды, по-видимому, не столь эффективны для очистки от молекулярно-растворенных примесей. (Согласно данным современных исследований, содержание доли этой формы органических микропримесей в поверхностных водах может колебаться от 50 до 90% и более, а для придонных и иловых вод достигать 99,9% [38]).

Тот факт, что вышеописанное явление не нашло пока должного внимания, в значительной мере обусловлено отмеченным выше несовершенством стандартных методов контроля показателей качества воды — цветности и мутности. Так согласно международному стандарту, цветность определяют по оптической плотности в области 460 нм, где поглощают свет в основном гумусовые вещества и неорганические примеси [5], тогда как истинное поглощение значительной части молекулярной формы органических микропримесей лежит в гораздо более коротковолновой области. Как установлено в [31], для образцов чистой воды оптическая плотность, измеряемая при 460 нм, практически полностью определяется рассеянием света частицами молекулярных размеров ( $\leq 10$  нм). Существующий гидразиновый стандарт определения мутности эффективен для рассеивающих частиц гораздо более крупного размера и поэтому дает большие погрешности в оценке величины светорассеяния. В результате такого простого наложения ошибок значительная часть растворенных органических молекул ускользает от контроля.

Обращает внимание также отраженный на рис. 2б экспериментальный факт, что количество растворенных микропримесей в сточных водах лишь незначительно превосходит их содержание как в водопроводной, так и в чистой природной воде. (Обсуждение природы этого эффекта выходит за рамки данной статьи и заслуживает специального исследования.)

Данное обстоятельство и совокупность вышеприведенных результатов указывают на необходимость тщательного контроля качественного состава микропримесей воды из магистрального водопровода. Именно такую возможность обеспечивают люминесцентные методы. Эффективность люминесцентных методов в контроле водных систем отмечена в [39–45]. Отличительной особенностью люминесценции воды является высокая характеристичность ее спектров, определяемая как региональным происхождением [39] и состоянием биологического равновесия индивидуальной водной системы [40–42], так и наличием техногенных примесей [44, 45].

На рис. 3 приведены спектры люминесценции воды различного происхождения, соотношенные для удобства сопоставления по интенсивности к естественному внутреннему реперу — полосе ее собственного комбинационного рассеяния (обозначена на рисунке стрелкой с индексом «КР»). Видно, что природа происхождения и степень чистоты воды ярко отражаются как в изменении интенсивности, так и в форме полос люминесценции. Оба эти параметра содержат полезную информацию о степени чистоты воды и качественном соотношении микропримесей. Коротковолновая часть спектра люминесценции воды (область 300–350 нм) обусловлена присутствием белковоподобных соединений, а более длинноволновую ее часть с максимумом в

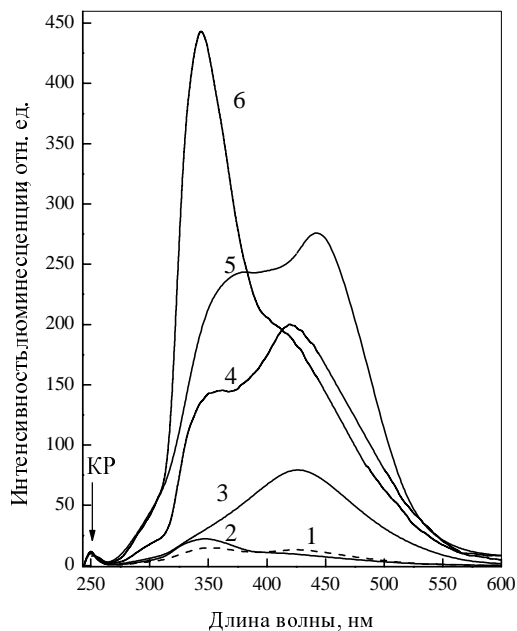


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов воды разного происхождения:

1 — дистиллированная; 2 — колодезная; 3 — водопроводная; 4 — речная (природная); 5 — морская; 6 — загрязненная городскими стоками речная вода.

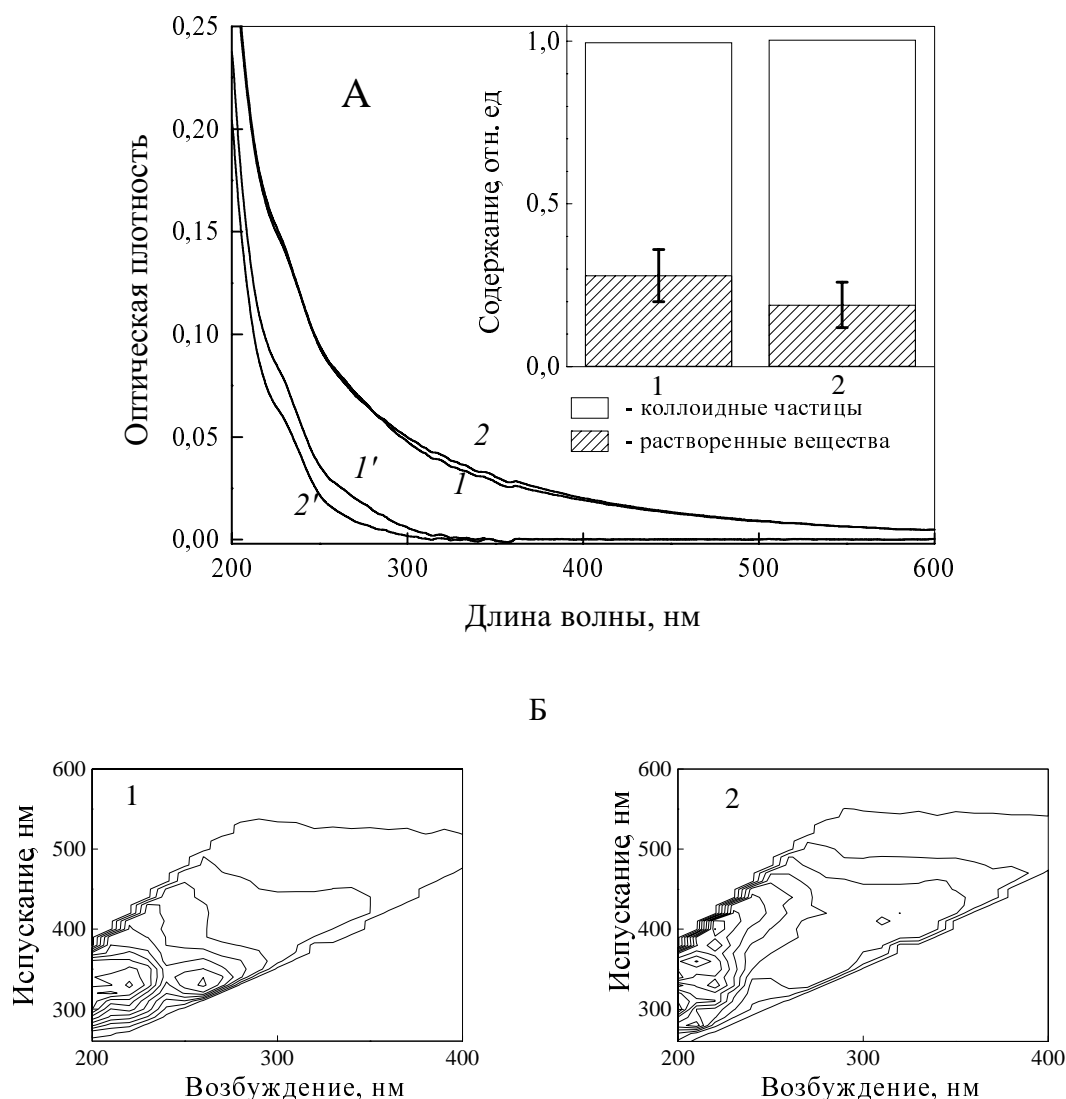


Рис. 4. Комплекс обобщенных спектроскопических показателей близких по составу водных объектов.

А: обобщенные фотометрические показатели — интегральное светоослабление ( $I$ ,  $2$ ) и истинное поглощение молекулярно-растворенных примесей ( $I'$ ,  $2'$ ); Б: обобщенные спектрально-люминесцентные образы совокупности водных микропримесей

области 410–450 нм принято относить к свечению примесей гумусной природы [45]. В еще более длинноволновой области (540–700 нм) люминесценция воды определяется фитопланктоном. Эта область спектра представляется не столь актуальной для контроля воды магистральных водопроводов, но эффективна для экологического мониторинга природной воды [42].

Среди прочих инструментальных аналитических методов люминесценция обладает рекордной чувствительностью к следовым количествам вещества [46]. Люминесцентные методы способны обнаруживать единичные молекулы в ничтожных объемах ( $\sim 10^{-15}$  л) жидкостей [47]. Поэтому примесная люминесценция наблюдается практически для любой воды, в том числе и подвергнутой тщательной очистке [39]. Особенно эффективны в этом отношении так называемые 3-D спектры люминесценции [48], которые дают высокую информативность о различиях компонентного состава

анализируемых объектов даже в тех случаях, когда экспериментально измеренные интегральные фотометрические параметры практически полностью идентичны (рис. 4).

На рис. 4 представлены образцы природной воды (1) и воды из магистрального водопровода (2), отобранные в Сибирском регионе России. Оба приведенные на рисунке объекта характеризуются практически одинаковым интегральным светоослаблением (кривые  $I$ ,  $2$  на рис. 4А), что указывает на одинаковое содержание микропримесей. Истинное поглощение совокупности молекулярно-растворенных примесей этих объектов (кривые  $I'$ ,  $2'$  на рис. 4А) незначительно отличается лишь по интенсивности, при этом форма спектров сохраняется одинаковой. В то же время интегральные люминесцентные показатели этих объектов, приведенные на рис. 4Б в виде контурных карт, отображающих распределение интенсивности в 3-D

спектрах изолиниями [48], обнаруживают существенное различие. Это указывает на особую перспективность использования люминесцентных показателей в решении задач мониторинга безопасности систем централизованного водоснабжения.

Люминесценция не нашла пока широкого применения как прямой самостоятельный метод контроля качества и безопасности воды, хотя она успешно применяется в сочетании со специализированными методами пробоподготовки [43]. Это можно объяснить устоявшимся мнением о том, что при наличии в воде большого количества примесей разной природы, спектры испускания которых испытывают взаимное перекрывание, люминесценция утрачивает свою селективную информативность и непригодна для тонкого контроля изменений компонентного состава микропримесей [44, 49]. Однако применение современных специфических методов математической обработки экспериментальных результатов коренным образом меняет ситуацию. В частности, установлено, что метод, реализующий сочетание регистрации 3-D спектров люминесценции с математическими методами распознавания образов, способен обнаруживать самые незначительные отклонения компонентного состава водно-спиртовых смесей. Этот метод сертифицирован Госстандартом РФ для идентификации промышленной продукции данного класса [23, 50, 51].

Дальнейшее развитие этого подхода и применение усовершенствованных методов распознавания образов и специализированных методик математической обработки экспериментальных данных к многомерным массивам комплексных спектроскопических параметров [21, 22] расширяет возможности его применения к контролю компонентного состава объектов различных классов. Так, на основании обработки получаемой количественной спектрально-люминесцентной информации, содержащейся в 3-D спектрах, характеризующих по существу качественный состав объектов обобщенными показателями, можно судить о степени идентичности многокомпонентных объектов. Мера идентичности, рассчитываемая как коэффициент корреляции  $K$  особым образом представленных многомерных наборов комплексных спектроскопических характеристик анализируемых систем, позволяет обнаруживать присутствие малейших количеств примесных компонент, не свойственных данному классу объектов.

В табл. 1 приведены уровни корреляции обобщенных люминесцентных показателей, отражающих качественный состав микропримесей образцов воды городского водооборота, идентичных по происхождению образцам 2, 3 и 4, приведенным на рис. 2. Образцы воды 2.1–2.3 были отобраны на разных участках магистральной системы, удаленных друг от друга на несколько километров. Полная идентичность компо-

Таблица 1

**Корреляция между обобщенными люминесцентными показателями качественного состава микропримесей вод городского водооборота**

Проба воды*	Из магистрального водопровода			Из водозабора	Стоки
	№ 2.1	№ 2.2	№ 2.3	№ 3.0	№ 4.4
№ 2.1	1	0,95	0,845	0,8	0,55
№ 2.2	0,95	1	0,85	0,79	0,54
№ 2.3	0,845	0,85	1	0,78	0,52
№ 3.0	0,8	0,79	0,78	1	0,48
№ 4.4	0,55	0,54	0,52	0,48	1

\* Первая цифра номера пробы соответствует обозначениям, приведенным на рис. 2, вторая – характеризует место отбора пробы.

нентного состава образцов соответствует значениям коэффициента корреляции  $K = 1$ .

Как видно из таблицы, имеет место высокий уровень корреляции между показателями состава для образцов чистой воды (пробы № 2.1–2.3 и № 3.0). Сопоставление же чистой воды (№ 2.1–2.3 и № 3.0) с водой, загрязненной городскими стоками (проба 4.4), показывает, что значения коэффициента корреляции резко уменьшаются ( $K = 0,48 \pm 0,55$ ) и это свидетельствует о существенном различии состава присутствующих в них микропримесей.

Очевидно, что подход, основанный на анализе обобщенных люминесцентных показателей, обеспечивает решение задачи контроля загрязнения воды различными веществами, в том числе и неизвестной природы. Это видно из табл. 2, где приведены показатели загрязнения — коэффициенты корреляции между обобщенными люминесцентными показателями водопроводной воды и той же воды с добавками следовых количеств загрязняющих веществ разных классов. Присутствие любого из них ведет к ощутимому уменьшению показателя  $K$ , далеко превосходящему разброс коэффициентов корреляции между образцами чистой воды. Заметим, что существенное изменение значений  $K$ , вызываемое хлором при его концентрации в воде, не превышающей ПДК, в значительной

Таблица 2

**Обобщенный количественный люминесцентный показатель следов загрязнения воды**

Класс загрязнения	Уровень корреляции $K$
Чистая вода	$0,92^* \pm 0,08$
Нефтепродукты	0,48
ПАУ (3,4-бензопирен)	0,39
Фосфорорганические вещества (пестициды)	0,43
Хлорирование	0,41
Бактериальная микрофлора (E.coli)	0,5
Сточные воды	0,53

\* Усредненное значение, рассчитанное по данным для магистральной водопроводной воды и природной воды из источника водозабора (см. табл. 1)

степени обусловлено не столько непосредственно этим веществом в анализируемой системе, сколько продуктами его взаимодействия с растворенными органическими соединениями. Установлено [6], что при этом образуется более 60 новых далеко не безопасных химических соединений. Очевидно, что изменение показателя  $K$  сохраняется и после удаления из воды растворенного хлора.

Для демонстрации информативности комплексного набора обобщенных спектроскопических показателей воды обратимся снова к рис. 4. Объекты, приведенные на этом рисунке, имеют низкое общее содержание примесей. Согласно данным [31], интегральный фотометрический количественный показатель для них лишь в два—три раза превышает этот показатель для дистиллированной воды, что в значительной степени обусловлено светорассеянием (~80% от общего интегрального поглощения). Истинное поглощение примесей, содержащихся в приведенных объектах в форме молекулярного раствора, отражают кривые 1 и 2 полученные за вычетом светорассеяния из экспериментально измеренных интегральных спектров поглощения (кривые 1 и 2) соответствующих образцов. Величина и характер спектральных проявлений светорассеяния этих объектов указывает на наличие частиц размерами 50—100 нм, причем в объекте 2 преобладают более крупные частицы [27, 31]. Размер рассеивающих частиц, присутствующих в приведенных на рисунке объектах, соответствует как природному гумусовому веществу, так и микроорганизмам [52]. Анализ формы спектров поглощения и люминесценции [27, 29—31] указывает на преобладающую роль последних [31], а низкий уровень корреляции комплексного люминесцентного показателя ( $K \sim 0,54$  [29]) свидетельствует о разном качественном (видовом) составе этих микроорганизмов.

Следующий пример (рис. 5, 6) демонстрирует возможности вышеописанного подхода в решении задач непрерывного мониторинга систем магистрального водоснабжения.

Рис. 5 показывает колебания качественного и количественного состава микропримесей в водопроводной воде, обусловленные ужесточением режимов водоочистки (проведение активного хлорирования) для

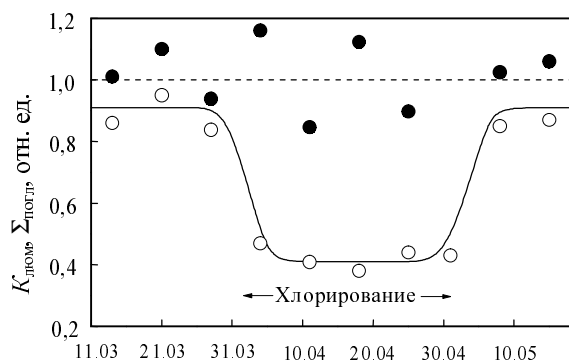


Рис. 5. Сезонные колебания (март—май) суммарного содержания (темные значки) и качественного состава (светлые значки) микропримесей в воде из магистральной системы при изменении режима водоподготовки

минимизации последствий ее сезонного ухудшения в весенний период. В содержании микропримесей, контролирующемся по фотометрическому показателю ( $\Sigma_{\text{погл}}$ ), не отмечается практически никаких изменений до и после хлорирования воды. Наблюдается лишь незначительное увеличение отклонений этой величины от среднего значения (пунктирная линия на рисунке). В то же время обобщенный люминесцентный показатель ( $K_{\text{люм}}$ ), отражающий компонентный состав воды из магистрального водопровода, резко уменьшается с началом хлорирования, что свидетельствует о существенном изменении качественного состава микропримесей. С прекращением хлорирования этот показатель возвращается к предыдущим значениям. К сожалению, периодичность анализов, вызванная отсутствием универсального измерительного устройства, способного обеспечить проведение всего цикла процедур измерений и обработки данных в автоматическом режиме, не позволила отследить кинетику этих изменений.

Рис. 6 отражает характер изменений состава микропримесей природной воды из источника водозабора, проконтролированного в тот же весенний период. Наблюдается достаточно резкое увеличение содержания микропримесей за счет попадания примесей из талых вод. Максимум изменений приходится на 2—5 апреля. Именно в это время начинается проведение мероприятий по профилактическому хлорированию воды. А начало качественных изменений состава микропримесей природной воды, отражаемых обобщенным люминесцентным показателем, наблюдается двумя неделями раньше.

Заметим, что обобщенный люминесцентный показатель содержит информацию и о динамике изменений качественного состава водных примесей в период наблюдения. Как видно из рисунка, ход изменения коэффициента корреляции обобщенного люминесцентного показателя состава отобранных проб, определенного по отношению к составу природной воды до начала снеготаяния, имеет двойной максимум, разнесенный интервалом в 3 недели. Второй из этих максимумов соответствует пику половодья в контрольном сезоне. Это обстоятельство, а также тот факт, что уровень корреляции состава микропримесей между двумя этими максимумами не превышает 0,5,

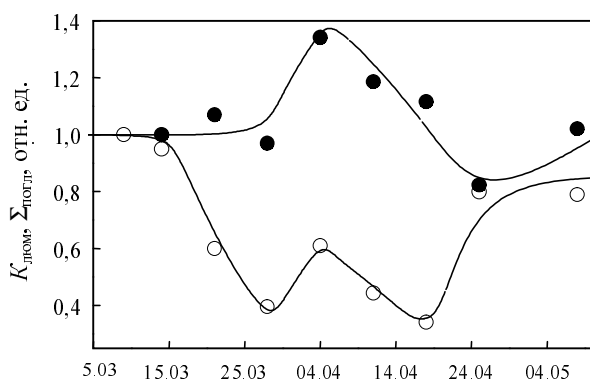


Рис. 6. Сезонные изменения (март—май) суммарного содержания (темные значки) и качественного состава (светлые значки) микропримесей в природной воде



указывает на разную природу источников изменения компонентного состава природной воды.

Из вышеизложенного следует, что спектроскопические характеристики водных объектов в сочетании с методологией комплексного анализа обобщенных показателей являются эффективным инструментом мониторинга состояния микропримесей водных систем. Приведенные примеры демонстрируют высокую чувствительность и информативность предлагаемого аналитического подхода и указывают на эффективность его использования в решении широкого круга задач обеспечения как экологической, так и технологической безопасности систем водоснабжения.

В настоящее время в ЦНИИ авиационных ракетных комплексов и систем найдены технические решения по созданию программно-аппаратного комплекса контроля безопасности водных систем, основанного на сочетании спектрального инструментального метода и принципов комплексного анализа обобщенных показателей. Новые технические решения смогут обеспечивать непрерывный автоматический мониторинг систем централизованного водоснабжения и других социально значимых объектов в режиме реального времени и раннюю диагностику непрогнозируемых загрязнений воды, в том числе и неизвестными соединениями.

\* \* \*

Автор выражает благодарность академику Ю.А.Золотову, профессору Г.В.Лисичкину, доктору хим. наук Г.В.Эрлиху за полезную дискуссию по материалам данной работы и высказанные критические замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bellamy C.* Meeting the MDG drinking-water and sanitation target: A mid-term assessment of progress. UNICEF/WHO, Geneva, 2004, [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/monitoring/jmp04.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp04.pdf).
2. *Ганшин В.М., Чебышев А.В., Фесенко А.В.* Специальная техника, 1998, № 4—5, <http://st.ess.ru/publications/articles/ecomon/ekomon.htm>.
3. *Храмов Е.Н.* Сб. докл. I Рос. симп. по биологической безопасности, Москва, 2003, <http://www.bio.su/hrf.htm>.
4. Государственный контроль качества воды. М.: Изд-во «Стандарты», 2003.
5. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Изд-во «Протектор», 1995.
6. *Дедков Ю.М.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 4, с. 11—17;
- 6а. *Нежиковский Г.Р., Котов Г.Н., Осипова Л.В., Пинчук О.А.* Анализ объектов окружающей среды. Тез. докл. 4-й Всерос. конф. «Экоаналитика-2000» с междуна. участием. Краснодар, 2000, с. 210—211.
7. *Золотов Ю.А.* Ж. аналит. химии, 2003, т. 58, № 11, с. 1125.
8. *Кимстач В.А.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. 38, № 1, с. 76—86.
9. *Ганшин В.М., Фесенко А.В., Чебышев А.В.* Специальная техника, 1999, № 1—2, <http://st.ess.ru/publications/articles/ganshin/ganshin.htm>.
10. *Улахович Н.А.* Соросовский образовательный журнал, 1999, № 6, с. 39—46.
11. Америка, 1994, № 3, с. 44—45.
12. *Лайкин Б.У.* Водоснабжение и санитарная техника, 1994, № 1, с. 17—20.
13. *Золотов Ю.А.* Ж. аналит. химии, 1999, т. 54, № 3, с. 229.
- 13а. *Золотов Ю.А.* Там же, 2004, т. 59, с. 677;
- 13б. *Золотов Ю.А.* Там же, 2001, т. 56, № 9, с. 901.
14. *Gardner J., Bartlett P.* Electronic Noses: Principles and Applications, Oxford University Press, 1998.
15. *Nagle H.T., Schiffman S., Guitierrez-Osuna R.* IEEE Spectrum, 1998, September, p. 22—33.
16. *Staples E.J.* 1999 ONDCP Int. technology symp., Washington, DC, 1999, [http://www.drugfreeamerica.org/drug\\_info.html](http://www.drugfreeamerica.org/drug_info.html).
17. *Житков А.Н.* Тез. 2-ой научно-практ. конф. «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», Пушкино, 2000, с. 92.
18. Патент РФ № 2075062, 1997.
19. *Некрасов В.В., Сурин Н.М., Гасанов Д.Р.* Патент РФ № 2150699, Бюл. изобр. № 16, 2000.
20. *Коренман Я.И., Киселев А.А.* Сенсор, 2003, № 3/4, с. 35—37.
21. *Некрасов В.В., Гасанов Д.Р., Маланин К.В.* Патент РФ № 2 249 811, Бюл. изобр. № 10, 2005.
22. *Nekrasov V. V., Lazarenko-Manevich R.M., Gasanov J.R. e. a.* US Patent pending, 2003, serial number: 10/681,262.
23. *Некрасов В.В., Гасанов Д.Р., Дейнеко А.О. и др.* Тез. 2-ой научно-практ. конф. «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», Пушкино, 2000, с. 65.
24. *Королев В.Н., Маругин А.В.* Ж. технич. физики, 2000, т. 70, вып. 9, с. 83—88.
25. *Вершинин В.И., Коптева Е.В., Троицкий В.В.* Тез. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004», <http://www.anchem.ru/literature/books/asdv-2004/347.asp>.
26. *Симонов Е.А., Сорокин В.И.* Специальная техника, 2003, № 1, [http://st.ess.ru/publications/1\\_2003/simonov/simonov.htm](http://st.ess.ru/publications/1_2003/simonov/simonov.htm).
27. *Некрасов В.В., Никитенко В.А.* Сб. тр. I Московской городской научно-практ. конф. «Вузы—наука—город», Москва, 2005 (в печати).
28. *Keller P., Kouzes R.T., Kangas L.J.* Proc. IEEE Electro94 Conf., Boston, MA, USA, 1994.
29. *Зайцева Е.О., Мельничук Т.Г., Некрасов В.В., Никитенко В.А.* Тез. Межд. конф. «Участие молодых ученых, инженеров и педагогов в разработке и реализации инновационных технологий», Москва, 2003, с. 481—482.
30. *Зайцева Е.О., Мельничук Т.Г., Гасанов Д.Р. и др.* Тез. XVII Межвузовской конф. «Актуальные проблемы естествознания», Нижний Новгород, 2004, с. 112.
31. *Жиров А.С., Звонарев А.М., Маношин А.В., Некрасов В.В. и др.* Тез. XVIII межвузовской конф. «Актуальные проблемы естествознания», Нижний Новгород, 2005, с. 112.
32. *Lenn J.-M.* Supramolecular Chemistry. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
33. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
34. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1983.
35. *Suppan P. J.* Photochem. and Photobiol., A: Chem., 1990, v. 50, p. 293—330.

36. Векшин Н.Л. Фотоника биологических структур, Пушино, 1988.
37. ГОСТ Р51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.
38. Горшкова О.М., Лазарева Е.В., Люцарев С.В., Романкевич Е.А. Мат. межд. конф. «Водные экосистемы и организмы-6», Москва, 2004, [http://www.sevin.ru/fundecology/news/n30\\_06\\_04.html](http://www.sevin.ru/fundecology/news/n30_06_04.html).
39. Лаврик Н.Л., Андреевский В.М., Макушин Ю.Я., Дергачева М.И. Химия для устойчивого развития, 1999, т. 4, с. 45–48.
40. Ильюшонок А.В., Кнюкито В.Н., Костко М.Я. Ж. прикл. спектроскопии, 1995, т. 62, № 6, с. 26–29.
41. Харламова М.Н., Новиков М.А. Тез. межд. конф. «Биологические основы изучения, освоения и охраны животного и растительного мира, почвенного покрова Восточной Финляндии», Петрозаводск, 1999, с. 170.
42. Рубин А.Б. Соросовский образовательный журнал, 2000, № 4, с. 7–13.
43. МУК 4.1.057-96 Сборник методических указаний. М., Минздрав РФ, 1996.
44. Фадеев В.В. Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 12, с. 104–110.
45. Южаков В.И., Блинова К.Г., Левшин Л.В., Пацаева С.В. VIII Объединенный межд. симп. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы», Иркутск, июнь 2001.
46. Beuermann K. Organic Spurenanalyse. Georg Thieme Verlag, Stuttgart—N. Y., 1982, 460 p.
47. Будников Г.К. Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 3, с. 45–51.
48. Webor G. Nature, 1961, v. 190, № 4770, p. 27.
49. Siegel J.A., Fisher J., Gilna C. e. a. Forens. Sci., 1985, v. 30, № 3, p. 741.
50. Линькова М.А. Тез. 3-ей научно-практ. конф. «Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции», Пушино, 2001, с. 96.
51. Р50.1.036.2002. Рекомендации по стандартизации: Водки и водки особые. Спектрально-люминесцентный метод определения подлинности. Госстандарт РФ. М.: Изд-во «Стандарты», 2002.
52. Кульский Л.А. Классификация примесей и методы очистки воды. Сантех навигатор, 2001, <http://www.sannavi.spb.ru/watcli5.htm>.