

УДК 543.3

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДОИСТОЧНИКАХ И ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ Г. УФЫ

М.Ю. Вождяева^{1*}, Е.В. Вагнер¹, Л.И. Кантор¹, А.И. Константинов¹,
И.В. Перминова², Е.А. Кантор³, Н.В. Труханова¹, И.А. Мельницкий¹

¹Центр аналитического контроля качества воды (ЦАККВ) МУП «Уфаводоканал»;
²кафедра органической химии химического факультета МГУ; ³кафедра физики
Уфимского государственного нефтяного технического университета; *e-mail:
vozhdaeva@mail.ru

Методом гель-проникающей (эксклюзионной) хроматографии изучено молекулярно-массовое распределение растворенного органического вещества питьевой воды и воды водоисточников г. Уфы. Показано влияние сезонных изменений и отдельных стадий водоподготовки на водозаборе поверхностного типа на изменения молекулярно-массового распределения растворенного органического вещества. Работа проведена совместно с кафедрой органической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Ключевые слова: качество питьевой воды, эффективность технологии водоподготовки, молекулярно-массовое распределение, растворенное органическое вещество, сезонность.

При выборе технологии водоподготовки большую роль играет информация о природе загрязнителей, в том числе о молекулярной массе (ММ) удаляемых соединений [1]. В отличие от простых органических веществ, характеризующихся единственным значением ММ, гуминовые вещества (ГВ), входящие в состав растворенного органического вещества (РОВ) природных вод, полидисперсны, т.е. имеют разные значения ММ. В связи с этим для их характеристики используют такой показатель, как молекулярно-массовое распределение (ММР), на основании которого рассчитывается среднее значение ММ.

В зависимости от способа усреднения получают три вида средних значений ММ: среднечисленное (M_n), средневесовое (M_w) и z-среднее (M_z) [2, 3]:

1. Среднечисленное значение ММ рассчитывается путем усреднения молекулярных масс по численной доле молекул РОВ с молекулярной массой M_i : $\bar{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$;

2. Средневесовое значение ММ рассчитывается путем усреднения по массовой (весовой) доле молекул ансамбля РОВ: $\bar{M}_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$;

3. Z-среднее значение ММ выражается уравнением $\bar{M}_z = \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2$. Эта величина характеризует вклад наиболее тяжелых молекул в общее ММР. Для характеристики РОВ эта величина используется редко.

В приведенных уравнениях расчета молекулярной массы n_i – число молекул с молекулярной массой M_i .

Согласно литературным данным, наибольшее распространение для характеристики ГВ получила средневесовая молекулярная масса (M_w). На ее значение существенное влияние оказывают происхождение ГВ и различные факторы окружающей среды. Для классификации фракционного состава ГВ часто используется показатель полидисперсности образца, который характеризует степень неоднородности вещества по молекулярной массе и определяется как отношение значений средневесовой и среднечисленной молекулярной массы [2–4].

Необходимо отметить, что ГВ являются полимерами нерегулярного строения. Поэтому вследствие изменчивости их состава, высокой полидисперсности и полиэлектролитных свойств все существующие экспериментальные методы определения усредненных значений ММ лишь ограниченно применимы для анализа данных соединений. Так, методы определения ММ, основанные на измерении коллигативных свойств полимеров (осмометрия, криоскопия, эбулиоскопия), чрезвычайно чувствительны к присутствию низкомолекулярных примесей в анализируемом образце. В связи с этим их применение для ана-

лиза препаратов ГВ, которые практически всегда содержат низкомолекулярные зольные компоненты, может приводить к существенному занижению среднечисленного значения ММ [5]. Использование метода скоростной седиментации, напротив, приводит к завышенным значениям ММ [2]. На определяемую методом ультрафильтрации средневесовую величину ММ большое влияние оказывает взаимодействие ГВ с мембранами [6, 7]. При этом следует отметить, что все указанные методы позволяют определять либо среднее значение ММ полидисперсного образца, либо распределение массы вещества по фракциям, соответствующим диапазонам пропускания фильтрующих мембран. Гораздо более фундаментальной молекулярно-массовой характеристикой полидисперсного вещества является кривая ММР. Наиболее доступным и широко распространенным способом исследования ММР полимеров, в частности ГВ, является эксклюзионная хроматография [8].

В данной работе с помощью метода эксклюзионной хроматографии исследовано ММР РОВ в пробах необработанной и обработанной воды р. Уфы и воды инфильтрационного водозабора до и после хлорирования, а также сезонная динамика изменения ММР РОВ. Для определения молекулярной массы использовали полистиролсульфонаты в качестве калибровочных веществ. Разделение проводили на колонке, заполненной гелем Toyopearl HW55S. В качестве элюента ис-

пользовали 0,028 М фосфатный буфер. Все растворы перед анализом уравнивали по составу буфера путем добавления концентрированного фосфатного буфера для достижения концентрации 0,028 М в анализируемом растворе. Для детектирования компонентов РОВ использовали УФ-детектор. Детектирование проводили при длине волны 254 нм.

Типичные гель-хроматограммы РОВ приведены на рис. 1. Хроматограммы представлены в шкале единиц коэффициента доступности (K_d), получаемого при нормировании объемов элюирования образцов, проходящих через гель-хроматографическую колонку, по формуле:

$$K_d = (V_e - V_0)/(V_t - V_0),$$

где: V_e – объем элюирования образца воды, V_0 – «мертвый» объем колонки, V_t – полный объем колонки.

Влияние сезонных изменений на ММР РОВ исследуемых объектов

В таблице приведены молекулярно-массовые характеристики образцов РОВ поверхностной и инфильтрованной воды за исследуемый период (2008–2011 гг.).

Следует отметить, что среднегодовая величина средневесовой молекулярной массы РОВ р. Уфы за исследуемые периоды (июль 2008 – апрель 2009 гг. и май 2010 – февраль 2011 гг.) составила 6000 и 5800 Да, а молекулярная масса инфильтро-

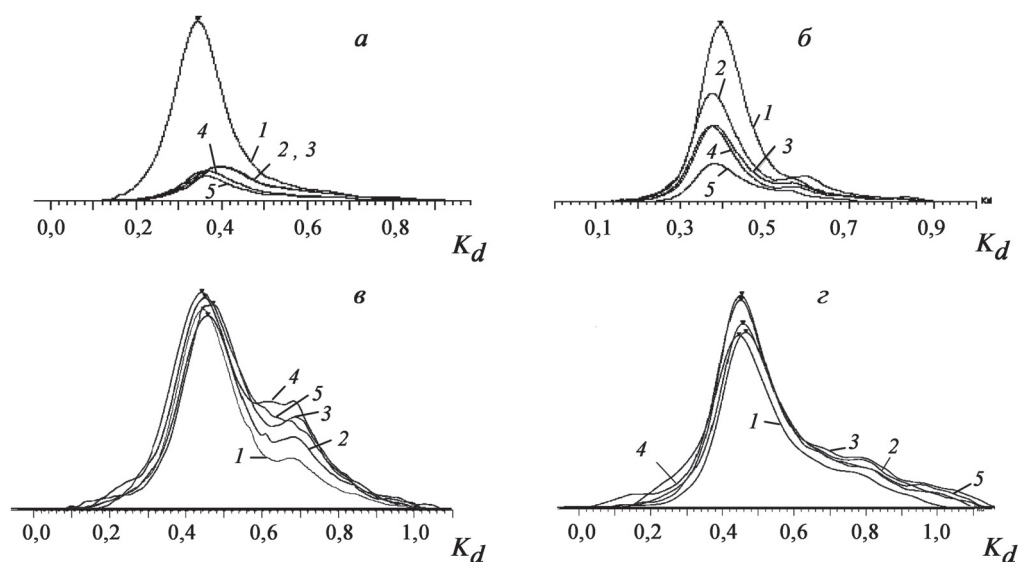


Рис. 1. Хроматограммы образцов поверхностных и инфильтрационных вод до и после обработки: май 2010 г. (а), июль 2010 г. (б), ноябрь 2010 г. (в), февраль 2011 г. (г): 1 – речная вода, 2 – речная вода фильтрованная, обработанная, 3 – речная вода фильтрованная, обработанная, хлорированная, 4 – инфильтрованная вода, 5 – хлорированная инфильтрованная вода (по оси ординат указана оптическая плотность, снятая при длине волны 254 нм)

Средневесовая (M_w), среднечисленная (M_n), пиковая (M_p)* значения молекулярной массы и полидисперсность исследованных образцов РОВ

Дата отбора	Молекулярная масса, Да			Полидисперсность M_w/M_n
	M_w	M_n	M_p	
Инфильтрованная вода				
Июль 2008 г.	6050	4050	6700	1,5
Ноябрь 2008 г.	5070	4130	5820	1,2
Февраль 2009 г.	5750	4290	6260	1,3
Апрель 2009 г.	5860	4460	6230	1,3
Май 2010 г.	6300	2100	7000	3,0
Июль 2010 г.	6400	2700	7200	2,3
Ноябрь 2010 г.	3700	900	3500	2,8
Февраль 2011г.	5600	1100	5000	4,9
Поверхностная речная вода				
Июль 2008 г.	5780	3590	6440	1,6
Ноябрь 2008 г.	5830	4340	6560	1,3
Февраль 2009 г.	5960	3510	6870	1,7
Апрель 2009 г.	6730	4350	7310	1,5
Май 2010 г.	8300	4000	8200	2,1
Июль 2010 г.	5700	2900	6100	2,0
Ноябрь 2010 г.	3900	1100	3600	2,4
Февраль 2011г.	5300	1700	5100	3,1

*Значение ММ РОВ при объеме элюирования, соответствующем максимуму гель-хроматограмм.

ванной воды – 5700 и 5500 соответственно. Наблюдаемый тренд (более низкие молекулярные массы в составе РОВ грунтовых вод) совпадает с ожидаемым, так как при фильтрации вод через толщу грунта происходит потеря самых высокомолекулярных компонентов РОВ. Полученные величины средней молекулярной массы для РОВ р. Уфы хорошо согласуются с опубликованными данными для других водоисточников (3770–5400 Да), анализ которых выполнялся в условиях, близких к использованным в нашей работе (0,028 М фосфатный буфер в качестве элюента и полистиролсульфонаты в качестве маркеров (Perminova et al. 2003)). Единственное различие заключалось в том, что в нашей работе использованы смолы Тоуорепл с большим размером пор (HW55S), обеспечивающие более симметричное распределение компонентов РОВ в колонке по сравнению с HW50S.

Наблюдаемые тренды по сезонной динамике молекулярно-массового распределения РОВ р. Уфы можно обобщить следующим образом.

В весенние паводковые периоды средневесовые значения молекулярной массы возрастают от 6700 до 8300 Да (в среднем около 7000 Да). Это можно, вероятно, объяснить интенсивным поступлением высокомолекулярного почвенного гумуса в реку в периоды весенних половодий, что приводит к обогащению РОВ высокомолекулярными фракциями.

В летних образцах речной воды отмечается снижение средневесовой молекулярной массы до 5700 Да. Однако общий диапазон ММ РОВ остается широким, что свидетельствует о присутствии в поверхностной воде в этот период большого числа органических соединений с разной молекулярной массой.

В осенние периоды для РОВ речной воды наблюдается дальнейшее снижение значений средневесовой молекулярной массы (в среднем до 5000 Да). Вода содержит более низкомолекулярные фракции РОВ по сравнению с весенними и летними образцами. Это согласуется с литературными данными о том, что для водных экоси-

стем в осенний период характерно увеличение содержания доли более «старых» ГВ, подвергшихся большей степени гумификации и характеризующихся меньшими значениями средневесовой молекулярной массы. В этом случае можно говорить либо о распаде высокомолекулярных соединений в ходе естественной биодеструкции, либо об их седиментации в речной экосистеме.

Для зимних образцов характерно мономодальное распределение молекулярной массы РОВ на хроматограммах в отличие от осенних проб речной воды. Это свидетельствует о присутствии в воде в этот период соединений с большим разбросом значений молекулярной массы в составе РОВ. В пользу последнего говорит и высокая полидисперсность зимних образцов. Вероятно, подобные изменения ММР РОВ в зимних образцах по сравнению с осенними можно объяснить замедлением естественных процессов биоразложения высокомолекулярных РОВ до более низкомолекулярных соединений, которые хорошо заметны в осенних пробах воды (рис. 1).

Воды инфильтрационных скважин содержат меньшие концентрации РОВ по сравнению с поверхностными водами, и для них характерны свои особенности сезонной динамики молекулярно-массового распределения. Так, в зимний, весенний и летний периоды хроматограммы исследованных образцов имеют максимумы в области 5000 Да. Весенний паводок, для которого характерно поступление новых органических соединений извне, не влияет на ММР РОВ подземного водоисточника, что свидетельствует о хорошей работе фильтрующих пластов скважин инфильтрационного водозабора. Для последнего скорее характерны процессы внутрисистемных изменений, такие, например, как сезонные изменения скорости процессов биотрансформации. Подтверждением этому может служить смещение в осенний период максимума средневесовой молекулярной массы РОВ в область 2000–3000 Да.

Таким образом, подземная вода в этот период содержит в основном низкомолекулярные фракции РОВ, и процессы биотрансформации идут достаточно активно. Полидисперсность образцов скважинной воды в этот период низкая, что также свидетельствует о присутствии соединений с приблизительно одинаковой молекулярной массой. В зимний период процессы биоразложения РОВ замедляются, что обуславливает увеличение максимальных значений средневесовой и среднечисленной молекулярной массы

и полидисперсности образца.

Влияние технологических стадий коагуляции/флокуляции и фильтрации на ММР РОВ исследуемых объектов

Стадии реагентной обработки и фильтрации на водозаборе поверхностного типа оказывают разное влияние на ММР РОВ обрабатываемой воды в зависимости от сезонов года. Такой вывод можно сделать на основании анализа данных, приведенных на рис. 2.

Как показывают результаты исследований, в весенний период процессы коагуляции/флокуляции и фильтрации наиболее эффективны с точки зрения удаления высокомолекулярных компонент РОВ, которыми обогащена речная вода в этот период. Средневесовая молекулярная масса РОВ в воде после реагентной обработки снижается с 7000 до 4500–5000 Да (рис. 2, А). В этот период в ходе очистки воды наряду с уменьшением содержания РОВ происходит изменение и его фракционного состава. Последнее объясняется, вероятно, присутствием в речной воде, отобранной в периоды весенних паводков, высокомолекулярных почвенных соединений, которые лучше поддаются удалению выбранной технологией водоподготовки. В то же время в летний период данные стадии водоподготовки позволяют снизить общее содержание РОВ, но его молекулярно-массовое распределение при этом практически не изменяется. В осенний и зимний периоды процессы коагуляции/флокуляции и фильтрации также не оказывают значимого влияния на ММР РОВ.

Влияние стадии хлорирования на ММР РОВ воды

Особый интерес представляет выяснение характера влияния стадии хлорирования на ММР РОВ. Это связано с тем, что есть целый ряд работ, посвященных существенной трансформации РОВ в процессах хлорирования, где РОВ выступает источником тригалометанов и других хлорированных соединений. Результаты по влиянию хлорирования на молекулярно-массовые характеристики РОВ поверхностной и инфильтрационной воды приведены на рис. 3

Согласно полученным данным (рис. 3, А), в период весеннего паводка РОВ речной воды, прошедшей стадии реагентной обработки, оказывается наиболее подверженными деструкции хлором, а также удаляются реагентной обработ-

кой и фильтрацией, о чем говорилось выше. Для весенних образцов воды отмечается снижение величин средневесовой ММ РОВ наряду с повышением гидрофобности органического вещества в результате хлорирования, что еще раз подтверждает отличие природы РОВ в поверхностной воде в весенние паводки от природы РОВ в остальные периоды года. Значимой зависимости величин средневесовой ММ РОВ р. Уфы в летний и осенний периоды от технологии водоподготовки на поверхностном водозаборе не обнаружено. Максимумы кривых ММР РОВ в низкомолекулярной области хроматограмм ярко выражены, что говорит о превалировании в воде определенных фракций РОВ (рис. 1). Таким образом, хлорирование воды поверхностного водисточника в летний период является «более предсказуемым» и может

приводить к образованию побочных продуктов хлорирования более или менее стабильного состава. Но необходимо учитывать случайные факторы, которые могут оказывать значимое влияние на этот процесс (обильные осадки, нехарактерные климатические изменения и др.). В зимний период процесс образования низкомолекулярных фрагментов РОВ идет менее интенсивно, но действие хлорирующего агента заметно по снижению средневесовых значений ММ РОВ.

Указанные тенденции подтверждаются и характером изменения полидисперсности исследуемых образцов, подвергнутых хлорированию (рис. 4). В целом следует отметить повышение полидисперсности РОВ в воде поверхностного водозабора, что косвенно указывает на дезинтеграцию компонентов РОВ в процессе хлорирования воды.

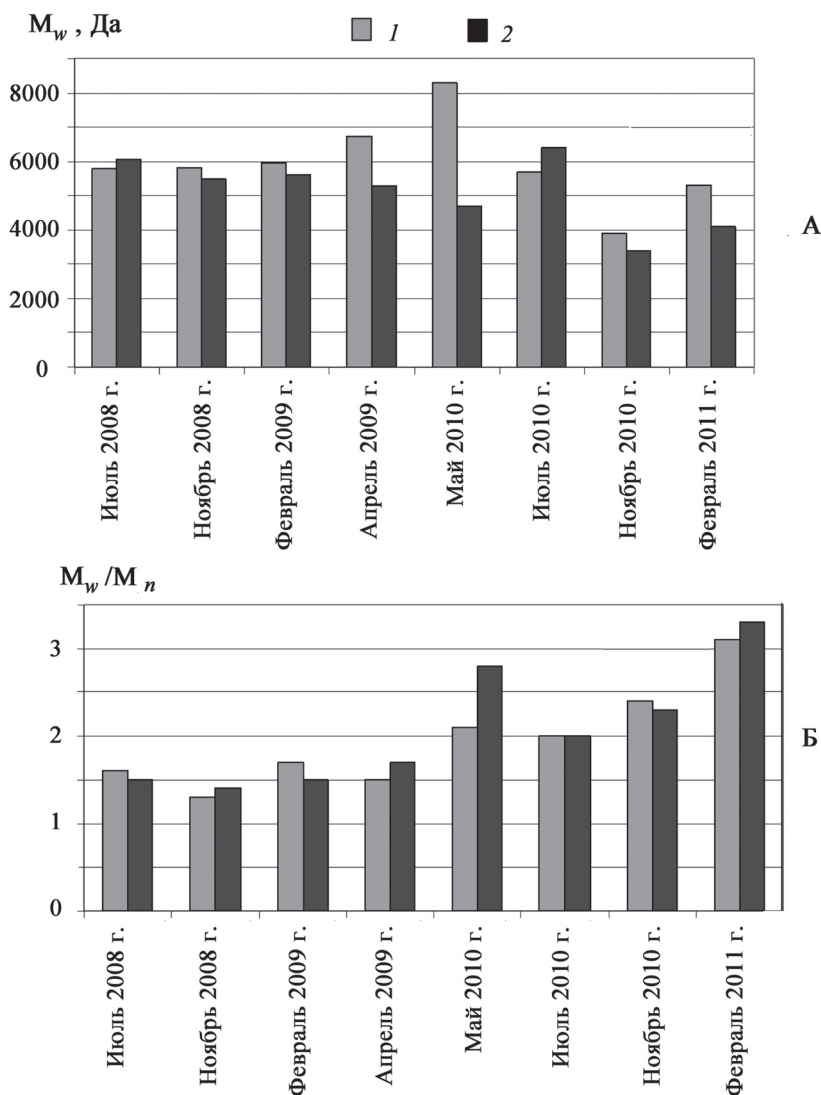


Рис. 2. Влияние стадии реагентной обработки и фильтрации на средневесовую молекулярную массу (А) и полидисперсность (Б) РОВ р. Уфы: 1 – речная вода поверхностного водозабора; 2 – речная вода поверхностного водозабора после реагентной обработки

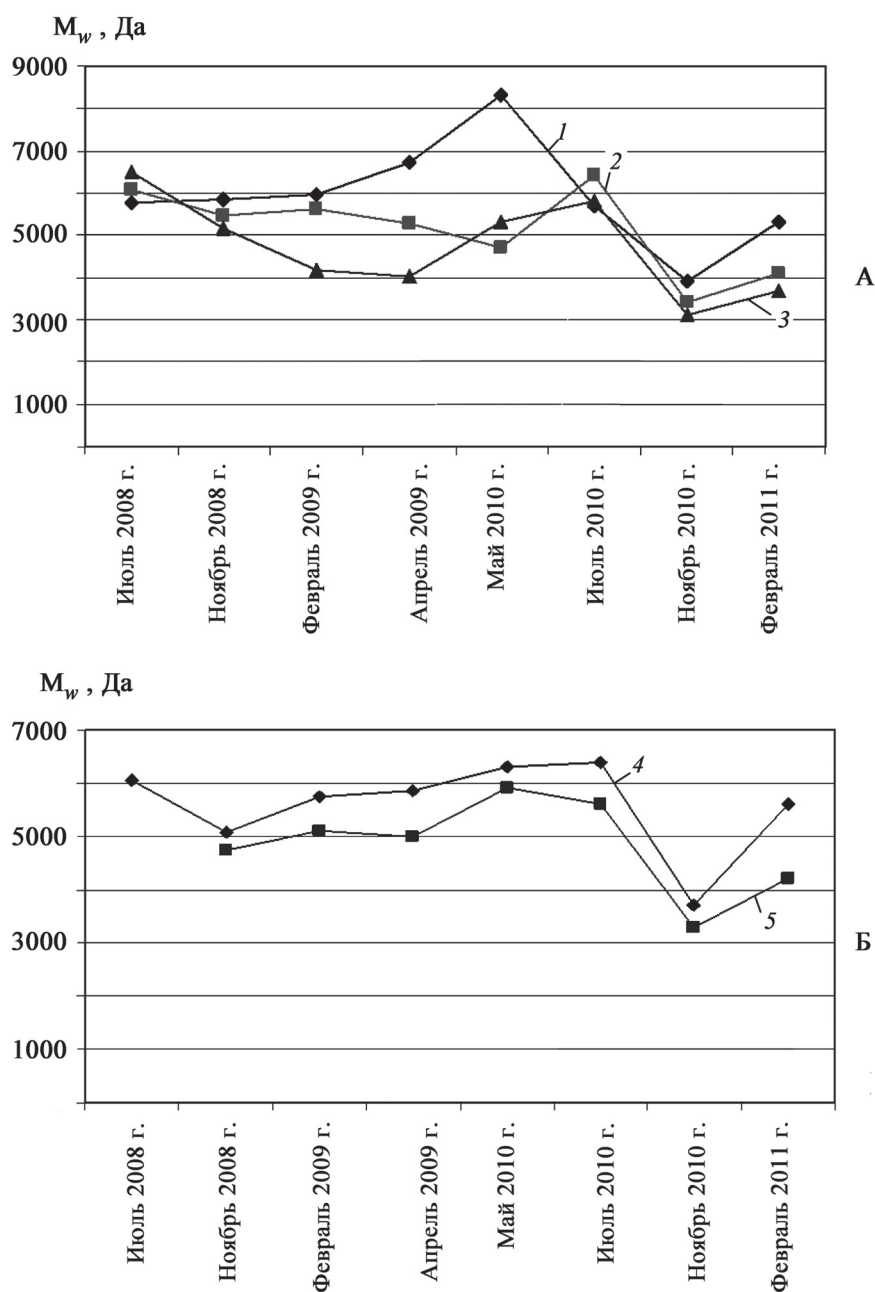


Рис. 3. Влияние стадии хлорирования на средневесовую молекулярную массу РОВ р. Уфы (А) и инфильтрационных вод (Б): 1 – речная вода поверхностного водозабора; 2 – речная вода поверхностного водозабора после реагентной обработки; 3 – речная вода поверхностного водозабора после реагентной обработки и хлорирования; 4 – вода инфильтрационного водозабора до хлорирования; 5 – вода инфильтрационного водозабора после хлорирования

Выявленные тенденции изменения характеристик РОВ (снижение ММР и возрастание полидисперсности под действием хлорирующего агента) наблюдались и для воды инфильтрационного водозабора в первый период наблюдений (с июля 2008 по апрель 2009 г.). Однако в период с июля 2010 по февраль 2011 г. полидисперсность хлорированных проб была ниже по сравнению с исходными. При этом обращает на себя внимание и высокая полидисперсность РОВ исходной воды. Вероятно, в данном случае

интенсивная дезинтеграция компонентов РОВ в результате хлорирования приводит к снижению ММР РОВ, как показано на рис. 4, Б.

Таким образом, при изучении молекулярно-массового распределения РОВ образцов воды до и после водоподготовки на водозаборах поверхностного и инфильтрационного типов показано обогащение РОВ поверхностной воды в весенние паводковые периоды высокомолекулярными компонентами почвенных гуминовых веществ, отличными от компонентов, характерных для

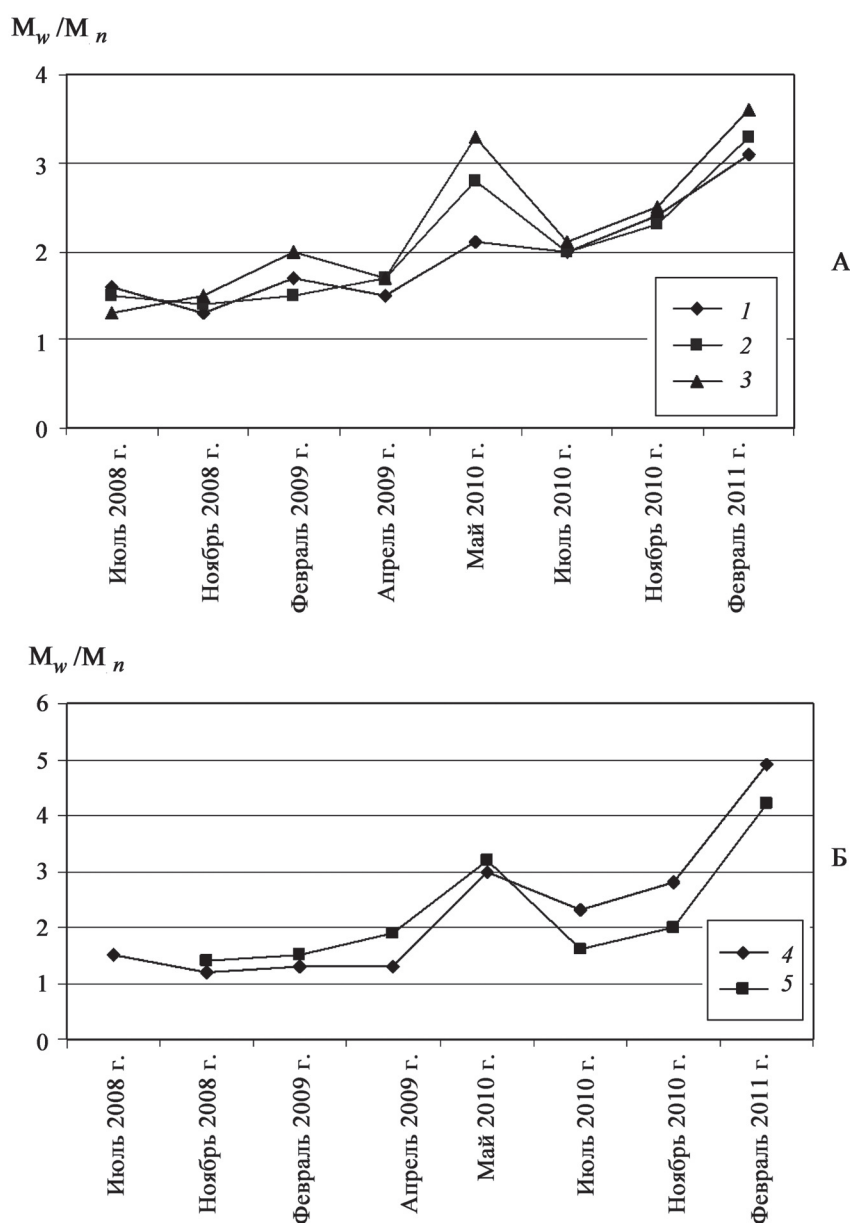


Рис. 4. Влияние стадии хлорирования на полидисперсность РОВ р. Уфы (А) и инфильтрационных вод (Б): 1 – речная вода поверхностного водозабора; 2 – речная вода поверхностного водозабора после реагентной обработки; 3 – речная вода поверхностного водозабора после реагентной обработки и хлорирования; 4 – вода инфильтрационного водозабора до хлорирования; 5 – вода инфильтрационного водозабора после хлорирования

речной воды в остальные периоды года. Эффективность стадий реагентной обработки и фильтрации принятой технологии водоподготовки на водозаборе поверхностного типа для удаления высокомолекулярных компонентов РОВ в эти периоды высока. Хлорирование воды, прошедшей стадии реагентной обработки и фильтрации на поверхностном водозаборе в весенний период приводит к образованию соединений с меньшими значениями ММ, повышается неоднородность компонентного состава РОВ и гидрофобность

образцов. Для ММР РОВ воды поверхностного водозабора в летний, осенний и зимний периоды характерны меньшие значения молекулярной массы, их более узкое распределение и более однородный гидрофильный состав РОВ. В период весеннего паводка ММР РОВ подземного водоисточника не изменяется, что свидетельствует о хорошей работе фильтрующих пластов скважин инфильтрационного водозабора. Наибольшие изменения ММР РОВ воды подземного водоисточника отмечаются в осенний период:

снижаются полидисперсность образцов и их средневесовая молекулярная масса, вероятно, в силу протекания естественных процессов биотрансформации и гумификации. В результате хлорирования подземной воды значения средне-

весовой молекулярной массы в обработанной воде по сравнению со значениями средневесовой молекулярной массы в воде до хлорирования снижаются в одинаковой степени в течение всего календарного года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водоподготовка: Справочник. Под ред. С.Е. Беликова // М., 2007. 240 с.
2. *Swift R.S.* // *Humic Substances II. In Search of Structure.* N.Y., 1989. P. 468.
3. *Орлов Д.С.* Химия почв. // М., 1992.
4. *Aiken G.R., Gillam A.H.* // *Humic Substances II. In search of structure.* N.Y., 1989. P. 516.
5. *Nobili M. De, Gjessing E., Sequi P.* // *Humic substances II. In search of structure.* N.Y., 1989. P. 562.
6. *Traina S.J., Novak J., Smeck N.E.* // *J. Environ. Qual.* 1990. Vol. 19. P. 151.
7. *Swift R.S.* // *Humic Substances II. In Search of Structure.* P. 468.
8. *Kudryavtsev A.V., Perminova I.V., Petrosyan V.S.* // *Anal. Chim. Acta.* 2000. Vol. 407 (1–2). P. 193.
9. *Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V.S.* // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37. P. 2477.

Поступила в редакцию 02.09.15

MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF THE DISSOLVED ORGANIC MATTER OF WATER SOURCES AND DRINKING WATER OF UFA

M.Yu. Vozhdaeva^{1*}, E.V. Wagner¹, L.I. Cantor¹, A.I. Konstantinov¹, I.V. Perminova², E.A. Cantor³, N.V. Trukhanov¹, I.A. Melnitsky¹

¹*Center of analytical quality control of water, «Ufavedokanal»;* ²*Division of Organic Chemistry M.V.Lomonosov Moscow State University;* ³*Division of Physical Chemistry Ufa State Oil Technic University;* **e-mail: vozhdaeva@mail.ru*

Using size-exclusion chromatography method, molecular-mass distribution of dissolved organic matter of drinking water and water sources of Ufa were studied. Influence of seasonal changes and different water treatment stages on molecular-mass distribution of the dissolved organic matter was shown.

Key words: drinking water quality, efficiency of water treatment technology, molecular-mass distribution, dissolved organic matter, seasonality.

Сведения об авторах: *Воздаева Маргарита Юрьевна* – начальник отдела мониторинга органических загрязнителей воды Центральной химико-бактериологической лаборатории (ЦХБЛ) Центра аналитического контроля качества воды (ЦАККВ) МУП «Уфаводоканал», канд. хим. наук (vozhdaeva@mail.ru); *Вагнер Екатерина Викторовна* – инженер-химик ЦХБЛ ЦАККВ МУП «Уфаводоканал», канд. хим. наук (ev.wagner@mail.ru); *Кантор Лев Исаакович* – технический директор, первый заместитель генерального директора МУП «Уфаводоканал», канд. хим. наук (uwc@uwc.ufanet.ru); *Константинов Андрей Иванович* – ст. науч. сотр. кафедры органической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (konstant@org.chem.msu.ru); *Перминова Ирина Васильевна* – вед. науч. сотр. кафедры органической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (ipermt@org.chem.msu.ru); *Кантор Евгений Абрамович* – зав. кафедрой физики Уфимского государственного нефтяного технического университета, профессор, докт. хим. наук (evgkantog@mail.ru); *Труханова Наталья Владимировна* – начальник ЦХБЛ ЦАККВ МУП «Уфаводоканал», канд. хим. наук (n.truhanova@mail.ru); *Мельницкий Игорь Александрович* – главный специалист по контролю качества воды МУП «Уфаводоканал», докт. хим. наук (i_melnit@rambler.ru).