

# ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ мембранные УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОФОБНЫХ **ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Обзор посвящён теоретическим аспектам применения полупроницаемых мембранных устройств (ППМУ) для оценки средней концентрации растворённой формы гидрофобных органических веществ за время нахождения ППМУ в экспозиционной среде.**

**И**з всего спектра существующих на сегодняшний день пассивных пробоотборников ППМУ характеризуются наиболее широким применением. Для этих пассивных аккумулирующих устройств накоплен целый ряд экспериментальных калибровочных данных, позволяющий с необходимой точностью и воспроизводимостью осуществлять количественную оценку водных концентраций широкого спектра соединений.

Большинство представленных в литературе пределов обнаружения веществ с использованием пассивных аккумулирующих устройств относятся к ППМУ. Пределы обнаружения, достигаемые с помощью ППМУ, отвечают требованиям, установленным для мониторинговых программ, ставящих задачей определение хлорсодержащих органических пестицидов, полихлорированных бифенилов, полиароматических углеводородов и других гидрофобных соединений.

На точность определения концентраций гидрофобных веществ с помощью ППМУ большое влияние оказывают такие факторы, как температура и скорость течения воды, её турбулентность, биообрастание поверхности ППМУ при его экспозиции, а также возможная фотодеградация аккумулированных в ППМУ соединений. Оценка и учёт влияния этих факторов на процесс пробоотбора во многом зависит от понимания самого процесса.

При сравнении уровня загрязнения двух независимых водных источников гидрофоб-

**Т.В. Комарова\***,  
кандидат химических наук, научный сотрудник, криминалистический и научный центр при Министерстве здравоохранения штата Квинсленд, Австралия (Queensland Health Forensic and Scientific Services)

ными органическими веществами, определёнными с помощью ППМУ, также необходимо принимать во внимание различие экспозиционных условий. Повышенное содержание этих веществ в ППМУ, размещённых в одном месте пробоотбора, не обязательно означает их количественное преобладание в этом месте. Этот факт может быть связан с более высокими значениями скорости пробоотбора гидрофобных органических веществ с помощью ППМУ в рассматриваемом месте. Для решения этой дилеммы могут быть использованы референсные соединения (РС), которые обычно добавляют в треолин ППМУ. Данные по высвобождению РС из пробоотборников во время их экспозиции позволяют однозначно ответить на вопрос, какое из двух мест является более загрязнённым, даже в случае существенного различия экспозиционных условий. В этой связи открываются перспективы дальнейшего комплексного исследования в этом направлении.

Таким образом, правильное понимание процесса пробоотбора с помощью ППМУ и влияния на него различных экспозиционных факторов является определяющим при проведении грамотного мониторинга и при сравнительной оценке различных мест пробоотбора.

*Механизм пробоотбора с помощью полупроницаемых мембранных устройств*  
ППМУ были созданы с целью имитации природных диффузионных и распределительных этапов биоконцентрирования, обеспечивая при этом полуколичественную или количественную оценку концентраций гид-

\* Адрес для корреспонденции: [Tatiana\\_Komarova@health.qld.gov.au](mailto:Tatiana_Komarova@health.qld.gov.au)

рофобных органических веществ (ГОВ) в окружающей среде.

Хотя ППМУ довольно просты в дизайне, механизм, описывающий их работу в качестве пассивных пробоотборников ГОВ, довольно сложен. Полиэтилен низкого давления (ПНД) состоит из кристаллической (50 %) и аморфной (50 %) частей. В безпорых полимерах, таких как ПНД, свободный объём образуется благодаря случайному тепловому движению полимерных цепей в аморфных частях матрицы. Объём, ассоциированный с “фиксированными порами” кристаллических областей полимера, очень незначителен [1] по сравнению с объёмом, ассоциированным с его аморфными областями. Таким образом, пассивный пробоотбор растворённых компонентов представляет собой растворение индивидуальных молекул в аморфных частях полимера. Диаметры “проезжих” полимерных полостей (полостей, пропускающих молекулы растворённых компонентов извне) разнятся в пределах  $10 \text{ \AA}$  [2], что исключает отбор компонентов, ассоциированных с твёрдофазным органическим углеродом или растворённым органическим углеродом, например с гуминовыми кислотами. Частота образования таких полостей в основном контролируется зависящей от температуры подвижностью сегментов цепи. Следует отметить, что размер “проезжих” полостей в биомембранах составляет  $9,8 \text{ \AA}$  [3]. Ограничения молекулярных размеров в безпорых полимерах позволяют предположить, что только растворённые вещества (с молекулярным весом менее 600 Д) будут отбираться ППМУ, что было подтверждено в работе Эллиса [4]. Такая “размерная” характеристика безпорых полимеров объясняет довольно медленную диффузию треолина в ПНД, т.е. его небольшие потери при использовании ППМУ.

Ионные формы органических и неорганических веществ не аккумулируются в ППМУ, поскольку заряженные частицы являются гидрофильными и в заметной степени не растворяются в неполярном ПНД. Характеристики водных сред, такие как рН и солёность [5], могут влиять на растворимость некоторых компонентов в воде (например, растворимость органических соединений со значениями рКа более 4 и менее 9).

#### *Области применения полупроницаемых мембранных устройств*

ППМУ не являются универсальными пробоотборниками органических веществ, хотя они и аккумулируют широкий спектр гидрофобных органических соединений. ППМУ не работают в случае очень больших органических молекул, ионизированных органических соединений и металлов. Для таких соединений, как хлорированные фенолы, значение рН окружающей среды определяет соотношение их ионизированных и нейтральных форм, что непосредственно влияет на способность ППМУ аккумулировать эти соединения. Селективность ППМУ ограничивается пропускной способностью ПНД мембраны и полярностью среды. Гидрофобные соединения характеризуются отсутствием полярных функциональных групп и очень низкой способностью к ионизации при рН, характерных для окружающей среды (область 4,5-9). ППМУ заметно аккумулируют почти все гидрофобные соединения с  $\log K_{ОВ}$  ( $K_{ОВ}$  – коэффициент распределения вещества в системе октанол-вода), равными или более 3. Характеристики качества воды, такие как солёность [6], могут влиять на концентрацию растворённых гидрофобных соединений в окружающих водах и, следовательно, на их количество, аккумулируемое в ППМУ. Однако эти



характеристики не должны влиять на константы скоростей отбора.

Для соединений с  $\log K_{ОВ}$  менее 3 использование ППМУ может быть не таким успешным, как использование интегрирующего пробоотборника для полярных гидрофильных органических соединений (РОСИС) [7]. Следует ожидать, что только небольшие количества соединений с  $\log K_{ОВ}$  более 7,5 могут определяться с помощью ППМУ, поскольку большая часть этих соединений сорбируется на частицах и растворённом органическом углероде. ППМУ были успешно использованы для определения веществ с очень высокими значениями  $K_{ОВ}$  в водных системах [8, 9]. В этих случаях может возникнуть необходимость комбинирования образцов ППМУ, то есть объединение и анализ экстрактов от трёх до девяти устройств, размещённых в одном месте.

На сегодняшний день ППМУ используют в следующих целях:

- ♦ установление присутствия, источников и направлений передвижения гидрофобных газообразных органических загрязнителей;
- ♦ оценка средней временной (в пределах экспозиционного периода) концентрации растворённых компонентов в окружающей водной или воздушной средах;
- ♦ определение потоков растворённых в воде или газообразных гидрофобных органических веществ в окружающей среде со временем;
- ♦ биоимитирующая экстракция легко доступных веществ в месте пробоотбора для последующей оценки их токсичности;
- ♦ оценка влияния загрязнителей на живые организмы и оценка биоконцентрационных факторов (БКФ) растворённых и газообразных соединений;
- ♦ диализ полимерных мембран в органическом растворителе, направленный на увеличение количества гидрофобных веществ, выделяемых из различных объектов окружающей среды с помощью экстракции.

Важное значение при использовании ППМУ имеет среда пробоотбора. Оценка концентраций загрязняющих компонентов в окружающей среде на основе их содержания в ППМУ существенно различается в зависимости от характеристик пробоотборных сред. Важное допущение метода пассивного пробоотбора состоит в том, что процесс пробоотбора существенно не изменяет концентрацию компонента в окружающей среде. Это допущение является фундаментальным при использовании математических моделей для экстраполяции концентраций. Проводимые до настоящего времени теоретические и практические исследования показывают, что

это допущение не нарушается в случаях пробоотбора в поверхностных водах и воздухе. Исключения могут наблюдаться в случае пробоотбора в почве, грунтовых водах и небольших закрытых помещениях. В случае пробоотбора в грунтовых водах для поддержания концентрации компонентов в воде необходим их постоянный приток в пробоотборную среду благодаря десорбции с частиц и растворённого органического углерода, причём десорбция должна происходить быстрее, чем пробоотбор [10].

ППМУ являются биоимитаторами только тогда, когда распределительно-диффузионные процессы приводят к концентрированию компонента. Корректность использования данных, полученных с помощью ППМУ, для предсказания равновесных концентраций способных к биоаккумуляции в организмах загрязнителей зависит от целого ряда факторов [11]. ППМУ, как и другие пассивные пробоотборники, не могут учитывать физиологические различия, а также особенности поведения различных видов живых организмов, приводящие к возможному метаболизму загрязнителей, их непосредственному поглощению с пищей и дальнейшему передвижению в организме, приводящему к концентрированию в тканях в количествах, значительно отличных от равновесных [11, 12]. В отличие от многих гидробионтов, ППМУ, как правило, не достигают равновесия с гидрофобными химическими веществами (т.е. с соединениями с  $\log K_{ОВ}$  более 5) при экспозиции в течение 42 сут или менее. Таким образом, непосредственное сравнение коэффициентов распределения в системе ППМУ-вода (КПВ) и биоконцентрационных факторов зачастую невозможно.

Однако ППМУ позволяют проводить довольно правильную оценку усреднённой во времени концентрации растворённых компонентов. Комбинирование методов оценки концентраций компонентов в воде путём определения их концентраций в тканях организмов с методами пассивного пробоотбора (ППМУ) позволяет разработать модель для оценки реальных значений биоконцентрационных факторов ГОВ. Такое заключение основано на том, что некоторые недостатки современных моделей оценки БКФ связаны с проблемой определения усреднённых во времени концентраций биологически доступных загрязняющих веществ в экспозиционных водах. Несмотря на трудности определения соотношения концентраций компонентов в ППМУ и БКФ, ППМУ обеспечивают правдивую оценку экспозиции устойчивых гидрофобных орга-

нических веществ на живые водные организмы через растворённую фазу [11, 13].

### Основы пробоотбора микрозагрязнителей с помощью полупроницаемых мембранных устройств

В 1993 г. Хакинс показал [14], что процесс пробоотбора с помощью ППМУ является кинетическим процессом первого порядка. Такие типы кинетического обмена характеризуются величинами “полужизни” ( $t^{1/2}$  – время, необходимое для аккумуляции компонента в количестве, равном половине его равновесного значения), являющимися постоянными для определённых веществ и определённых условий, и константами скоростей, не зависящими от концентрации. Скорость изменения концентрации компонента в ППМУ ( $C_{II}$ ) описывается уравнением (1):

$$dC_{II}/dt = k_O C_B - k_B C_{II} \quad (1)$$

$k_O$  – константа скорости отбора (поглощения) компонента из водной среды с помощью ППМУ;

$k_B$  – константа скорости высвобождения компонента из ППМУ в водную среду;

$C_B$  – концентрация компонента в водной среде;

$t$  – время нахождения ППМУ в воде (время пробоотбора или экспозиции).

На первоначальной стадии пробоотбора величина  $k_B C_{II}$  гораздо меньше величины  $k_O C_B$ . Следовательно, уравнение (1) можно записать в виде:

$$dC_{II}/dt \sim k_O C_B \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что концентрация компонента в пассивном устройстве ППМУ  $C_{II}$  увеличивается линейно со временем в случае, когда его концентрация в водной среде (среде пробоотбора) остаётся постоянной. Поэтому первоначальная стадия процесса отбора компонента с помощью ППМУ называется линейной стадией пробоотбора. Интегрирование уравнения (2) показывает, что  $C_{II}$  линейно пропорциональна средней концентрации компонента в воде в течение промежутка времени  $t$  (средней концентрации за время пробоотбора) –  $C_{B,CP}$ .

$$C_{II}(t) = \int dC_{II} = k_O \int C_B dt = k_O C_{B,CP} t \quad (3)$$

При достижении равновесия скорость отбора балансирует скорость высвобождения. Следовательно, уравнение (1) можно представить в виде:

$$C_{II} = C_B k_O / k_B \quad (4)$$

### Ключевые слова:

полупроницаемые мембранные устройства, средняя концентрация, гидрофобные органические вещества

Эта стадия пробоотбора, соответственно, называется равновесным пробоотбором.

Время, необходимое для достижения 50 %-ой равновесной концентрации компонента в ППМУ, соотносится с константой скорости его высвобождения следующим образом:

$$t^{1/2} = \ln 2 / k_B \quad (5)$$

Таким образом, процесс аккумуляции компонента с помощью ППМУ может соответствовать линейной, криволинейной или равновесной стадиям пробоотбора в зависимости от типа компонента, условий окружающей среды и продолжительности экспозиции (рис. 1). На рис. 1 показано, что пробоотбор является интегральным (накопительным) в основном до момента достижения времени  $t = t^{1/2}$ , т.е. при  $t < t^{1/2}$ . К моменту времени  $t > 4 t^{1/2}$  система достигает равновесия на более чем 94 %.

Рассмотрение ППМУ в качестве двухкомпонентной системы (мембрана и липид) при моделировании процесса обмена представляется довольно комплексным [5, 14]. Такой обмен можно описать и с помощью однокомпонентной модели в случаях, если используется величина  $K_{ПВ}$  – коэффициент распределения определяемого компонента между ППМУ и водой, сопротивляемость массопереносу контролируется пограничным слоем и между мембраной и липидной массой устанавливается равновесие. Величина  $K_{ПВ}$  представляет собой усреднённый по объёму коэффициент распределения компонента между мембрано – липидной массой и водой:

$$K_{ПВ} = (V_M K_{MB} + V_L K_{LB}) / (V_M + V_L) \quad (6)$$

где:  $K_{MB}$  и  $K_{LB}$  – коэффициенты распределения компонента в системе мембрана-вода

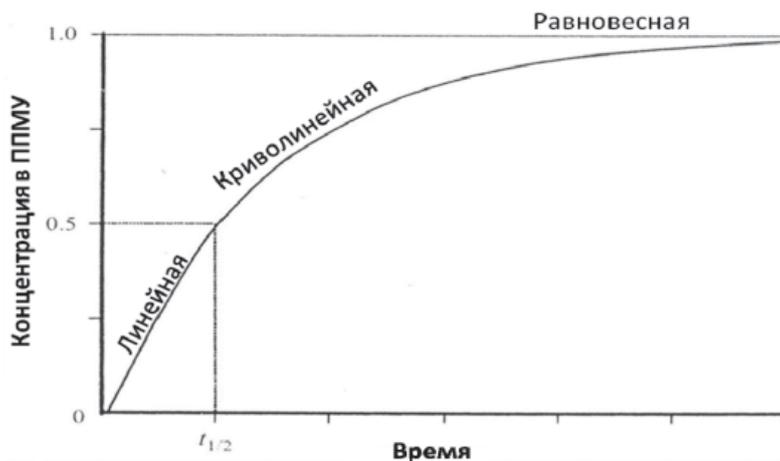
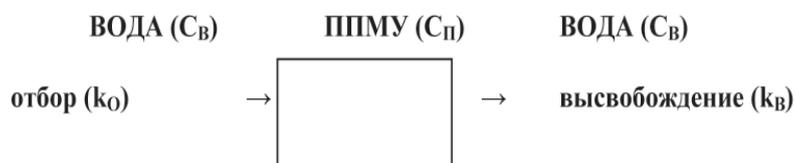


Рис. 1. Зависимость концентрации определяемого компонента в ППМУ от времени экспозиции, представляющая три стадии пробоотбора – линейную, криволинейную и равновесную.



**Рис. 2.** Однокомпонентная модель отбора и высвобождения гидрофобных органических соединений в водных средах.

и липидная масса-вода, соответственно,  $V_M$  и  $V_L$  – объёмы мембраны и липидной массы, соответственно.

В простых однокомпонентных моделях концентрация компонента в любой момент времени определяется соотношением скоростей его отбора и высвобождения (рис. 2).

Эта обобщенная модель широко используется для оценки концентрации гидрофобных веществ в липидной составляющей организмов, обитающих в водной среде.

До изобретения ППМУ и твердофазных микроэкстракционных волокон пассивные аккумулирующие устройства в своей основе ограничивались интегрирующими “диффузионными” или “проницаемыми” образцами [15] с установленными барьерами, контролирующими скорость отбора. Скорость контролируемые барьеры этих классических образцов представляли собой неподвижную водную среду (в случае диффузионных образцов) или безпорые полимерные мембраны (для проницаемых образцов). В обоих случаях эти барьеры обеспечивали более 90 % общего сопротивления образца пробоотбору. Преимуществом использования таких барьеров являлось то, что любые изменения скорости поверхностной воды или турбулентности значительно не влияли на скорость пробоотбора и, следовательно, не принимались во внимание. Кроме того, диффузионные образцы относительно просты для калибровки, поскольку уравнения для расчёта коэффициентов диффузии в воде и воздухе хорошо известны и соответствующий диффузионный путь или длина диффузии является фиксированной величиной для каждого конкретного случая. Недостаток таких образцов состоял в том, что их поглощающие (пробоотборные) потоки ( $\text{нг см}^{-2} \text{сут}^{-1}$ ) были гораздо ниже (обычно более чем на порядок) скоростей пробоотбора с помощью ППМУ, обладающего внешним пограничным контролирующим слоем.

Все пассивные мониторинговые устройства работают на основе диффузионного массопереноса, независимо от их классификации (диффузионные, проницаемые или такие как ППМУ), и барьер, контролирующий скорость массопереноса (контролирующий барьер) – это часть пробоотборной системы,

характеризующаяся самой большой сопротивляемостью массопереносу. Первый закон Фика является фундаментальным законом диффузии. Он утверждает, что поток какого-либо компонента в направлении  $X$  ( $j_X$ ,  $\text{нг см}^{-2} \text{сут}^{-1}$ ) является пропорциональным концентрационному градиенту ( $dC/dx$ ):

$$j_X = -D_i (dC/dx) = -D_i \Delta C / \delta_i \quad (7)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии в контролирующем барьере,  $\delta_i$  – эффективная толщина контролирующего барьера и  $\Delta C$  – различие концентраций в пограничных точках.

Первый закон Фика также применим и в случае диффузии следовых количеств гидрофобных органических соединений через мембраны ППМУ и ассоциированные с ними пограничные слои. Следует, однако, отметить, что в некоторых работах (например [2]) утверждается, что коэффициенты диффузии мембран не являются постоянной величиной, что требует применения второго закона Фика.

В отличие от упомянутых выше классических образцов, ограниченный барьером (пограничным слоем) пробоотбор с помощью ППМУ зависит от физико-химических свойств определяемых компонентов и условий экспозиции. Например, в условиях слабого течения и низкой турбулентности ( $\text{менее } 1 \text{ см сек}^{-1}$ ) водный пограничный слой (ВПС) является довольно широким и соединения с  $\log K_{ОВ} \geq 4,5$ , как правило, находятся под контролем ВПС, и  $\delta V$  представляет собой эффективную толщину ВПС. В этом случае ППМУ работают как диффузионные пробоотборники [5]. Однако в тех же самых условиях соединения с  $\log K_{ОВ} < 4,5$  находятся под контролем мембраны ( $\delta_M$ ) и ППМУ работают как проницаемые мембраны. Причиной такого двухмодельного контроля является то, что порядок коэффициента распределения в системе мембрана–вода влияет на сопротивляемость массопереносу через мембрану. Более точно, высокие коэффициенты распределения значительно сокращают сопротивляемость массопереносу через мембрану. Граница перехода между мембранными и пограничными скоростью контролирующими процессами меняется в зависимости от скорости течения и турбулентности воды вдоль внешней поверхности мембраны. Уменьшение пограничного слоя сокращает сопротивляемость массопереносу. Поскольку скорости пробоотбора с помощью ППМУ зависят от условий окружающей среды, их величины в определённые моменты времени могут заметно различаться в различных местах пробоотбора. В связи с этим

было предложено использование РС с целью учёта влияния условий экспозиции на скорость пробоотбора.

С точки зрения процесса пробоотбора величину  $k_O$  можно представить как объём воды, “очищенный” от определяемых компонентов единицей массы или объёма пассивного пробоотборника за единицу времени ( $\text{мл г}^{-1} \text{сут}^{-1}$  или  $\text{мл мл}^{-1} \text{сут}^{-1}$ ), а  $R_{\Pi}$  (скорость пробоотбора компонента с помощью ППМУ) как объём воды, “очищенный” от определяемых компонентов за единицу времени ( $\text{л сут}^{-1}$ ). Таким образом, единственное различие между величинами  $k_O$  и  $R_{\Pi}$  в том, что  $R_{\Pi}$  не нормализована на единицу массы или единицу объёма пассивного образца. В контексте экспозиции химических веществ на живые организмы величина  $k_O$  эквивалентна “объёму соприкасаемой с телом воды”, умноженному на их биодоступность (в этом случае поглощение химических веществ через пищевой тракт не учитывается).

Константа скорости высвобождения ( $\text{сут}^{-1}$ ) эквивалентна величине  $k_O \times \text{КПВ}^{-1}$ . Сорбционная способность ППМУ по отношению к неполярным органическим соединениям  $E_{\Pi}$  может быть представлена как  $V_{\Pi} K_{\text{ПВ}}$  (где  $V_{\Pi}$  – объём ППМУ). Эта величина представляет собой объём воды, очищенный от определяемых компонентов к моменту, когда ППМУ достигло равновесия с окружающей средой. Для соединений со средними или высокими значениями  $K_{\text{ОВ}}$  величина  $E_{\Pi}$  обычно не достигается в большинстве экспозиционных случаев, что представляется вполне возможным в случае соединений с относительно низкими значениями  $K_{\text{ОВ}}$  при идентичных условиях экспозиции. Зная величины  $K_{\text{ПВ}}$  и допуская равенство  $K_{\text{ОВ}} \sim K_{\text{ПВ}}$ , возможна оценка объёма воды  $E_{\Pi}$ . Эти величины  $E_{\Pi}$  можно использовать для сопоставления с объёмами воды, необходимыми при её анализе другими методами с точки зрения достаточности определяемого компонента для достижения пределов обнаружения методов последующего аналитического или биологического анализа. Кроме того, знание  $E_{\Pi}$  может быть полезно при оценке необходимости комбинирования ППМУ (объединения двух или более экстрактов ППМУ в один образец для последующей количественной оценки).

В случае пробоотбора в воздушной среде Као [16] установил, что сорбенты, “очищающие” более  $0,1 \text{ м}^3 \text{ г}^{-1}$  (т.е. с коэффициентом распределения  $[K_{\text{ПВ}}] \sim 10^5$  в системе ППМУ-воздух), способны к интегрированному пробоотбору органических соединений. Для водных сред этот минимальный предел соответствует величине  $0,12 \text{ л г}^{-1}$  (т.е.

$K_{\text{ПВ}} \sim 120$ ). Для большинства пассивных образцов величины коэффициентов распределения в системе пассивный образец-вода/воздух слишком незначительны, чтобы обеспечивать линейную стадию пробоотбора более недели. Следовательно, соответствующие величины  $E$  для таких пробоотборников будут низкими и пробоотборники не смогут аккумулировать минимальное количество загрязняющих компонентов, необходимое для превышения пределов обнаружения последующих методов количественного анализа.

В случаях, когда целью исследования является определение средней концентрации компонента в воде в определённый промежуток времени, необходимо использовать интегрирующие пробоотборники. В этом случае время отклика  $t_o$  даёт полезную информацию о работе образца в окружающей среде, где концентрации компонентов изменяются со временем. При изменении экспозиционной концентрации  $t_o$  можно рассматривать в качестве времени, необходимым для того, чтобы поток загрязняющего вещества в пассивный пробоотборник ( $R_{\Pi} C_B$ ) количественно отреагировал на полное изменение концентрации этого компонента в экспозиционной среде [15]. Величины  $t_o$  представляют собой усреднённое время, которое вещество проводит в пределах контролирующего барьера. В случае, когда предполагается линейное изменение концентраций через контролирующий барьер:

$$t_o = \delta_i^2 / 2D_i \quad (8)$$

где  $t_o$  – время отклика как интегрирующих, так и обычных отборников.

Другая, нелинейная интерпретация величины  $t_o$ , основанная на втором законе Фика, состоит в том, что  $t_o$  – это время, необходи-



мое для  $\approx 63$  %-ого увеличения концентрации вещества в контролирующей зоне (по отношению к его конечной изменённой концентрации), происходящего благодаря изменению его концентрации в окружающей экспозиционной среде.

Для большинства случаев использования пассивных пробоотборников величины  $t_0$  находятся в пределах нескольких минут [15]. В случае, когда целью исследователя является определение равновесных концентраций компонентов в пробоотборнике, подходящим параметром для сравнения пассивных пробоотборников является время жизни  $t_{\text{Ж}}$  (residence time). Время жизни  $t_{\text{Ж}}$  – это среднее время, которое молекула проводит (живёт) в пассивном образце, где обменный процесс подчиняется кинетическим законам первого порядка. Эта величина определяется уравнением:

$$t_{\text{Ж}} = 1/k_{\text{В}} \quad (9)$$

где  $t_{\text{Ж}}$  составляет около  $1,5 t^{1/2}$ . Этот параметр можно оценить с помощью кривой, описывающей три стадии пробоотбора (рис. 1), путём экстраполяции концентраций компонента, приближающихся к криволинейной или равновесной стадиям кинетического обмена. Кроме того, его можно рассчитать, зная величины  $k_{\text{О}}$  и  $K_{\text{ПВ}}$ . Времена жизни веществ в ППМУ гораздо больше, чем времена отклика. Например, в условиях слабого течения и при температуре  $18^\circ\text{C}$  в случае ППМУ время жизни фенантрена составляет 45,4 сут. Величина  $k_{\text{В}}$  для бензо[g,h,i] перилена настолько мала, что её очень трудно измерить. Это означает, что время его жизни достаточно высоко – более  $10^3$  сут.

Величина  $t_{\text{Л}}$  – время, необходимое для достижения стабильного потока определяе-

мого компонента через барьер. Эта величина близко соотносится с величиной  $t_{\text{Ж}}$ , но обычно используется для описания диффузионных процессов с мембранным контролем. Она определяется по уравнению:

$$t_{\text{Л}} = \delta_i^2/6D_i \quad (10)$$

В случае, когда сопротивляемость пограничного слоя незначительна, уравнение (10) позволяет рассчитать коэффициенты диффузии мембраны или полимера.

#### *Математическое моделирование процесса обмена между полупроницаемыми мембранными устройствами и средой пробоотбора*

Прежде чем детально рассмотреть математическую модель кинетического обмена между ППМУ и средой пробоотбора, полезно остановиться на понятии сопротивления массопереносу – силы, которую растворённые загрязнители должны преодолеть, чтобы достичь аккумулирующую составляющую пассивного устройства, находящегося в экспозиционной среде. На расстоянии нескольких миллиметров от поверхности ППМУ любое передвижение компонента определяется конвекцией. По мере приближения компонентов к поверхности ППМУ значимость молекулярной диффузии значительно возрастает по сравнению с конвекцией. Область, где преобладает молекулярная диффузия, обычно называют водным диффузионным слоем или водным пограничным слоем (ВПС), диффузионным подслоем или диффузионным пограничным слоем. После пересечения ВПС молекулы загрязнителя могут столкнуться с довольно сложным слоем или покрытием на внешней поверхности мембраны ППМУ, часто называемым биоплёнкой. Материальная композиция этого слоя может быть органической и/или неорганической в зависимости от места экспозиции и сезона. Транспортировка загрязнителей через биоплёнку происходит благодаря молекулярной диффузии или, в некоторых случаях, благодаря жизнедеятельности присутствующих в ней организмов. После пересечения биоплёнки загрязнитель подходит к поверхности мембраны, проходит через неё и концентрируется в ПНД, после чего окончательно переходит и аккумулируется в треолине.

Существуют два типа моделей для количественного описания обмена ГОВ в системе ППМУ-вода: кинетическая модель и модель с использованием коэффициента массопереноса (КМ). Отличие этих моделей связано с определением констант скоростей.



### 1. Кинетическая модель

Этот тип моделирования основан на модели, описывающей биоконцентрирование по аналогии с кинетикой химических реакций. По этой причине этот тип модели называется моделью кинетики химических реакций или кинетической моделью. Процесс обмена представляется как результат прямой (отбор) и обратной (высвобождение) реакций, которые являются реакциями первого порядка по отношению к концентрации реагирующего компонента. Следовательно, скорость изменения концентрации компонента в ППМУ (СП) определяется в соответствии с уравнением (11):

$$dC_{II} / dt = k_O C_B - k_B C_{II} \quad (11)$$

где  $C_B$  – концентрация компонента в воде;  $k_O$  и  $k_B$  – константы скорости процессов отбора и высвобождения определяемого компонента, соответственно.

Уравнение (11) для начальных условий  $C_{II} = 0$  при  $t = 0$  записывается в следующем виде:

$$C_{II} = K_{ПВ} C_B [1 - \exp(-k_B t)] \quad (12)$$

где коэффициент распределения в системе ППМУ-вода ( $K_{ПВ}$ ) равен соотношению двух констант скоростей ( $k_O/k_B$ ).

Единственным допущением этой модели является то, что оба процесса (отбор и высвобождение) подчиняются кинетике первого порядка. Уравнение (12) можно использовать для сравнения кинетик пробоотбора с помощью ППМУ и биоконцентрирования, а также для определения степени близости пассивного пробоотбора к биоконцентрированию для конкретных случаев экспозиции ППМУ [11]. Эта модель является чисто эмпирической, поэтому существует необходимость представления констант скоростей реакций отбора и высвобождения с точки зрения фундаментальных процессов.

### 2. Использование коэффициента массопереноса при моделировании

В основе этой модели лежит моделирование с использованием КМ. Эта модель базируется на математическом описании массопереноса определяемого компонента через последовательные, отличные друг от друга фазы или области экспозиционной среды. В случае ППМУ такими фазами являются водный пограничный слой, биоплёнка (может присутствовать не во всех случаях), мембрана и треолин. КМ ( $k$ ) может рассматриваться как скорость (например, см сек<sup>-1</sup>) компонента, движущегося через фазу/регион, и является эквивалентом величины  $D/\delta$ , где  $D$  – коэф-



фициент диффузии и  $\delta$  – эффективная толщина фазы.

Допущением настоящей модели является утверждение, что потоки компонента через какую-либо область/фазу линейно пропорциональны разнице его концентраций в начальной и конечной точках данной фазы или области.

Предполагается, что поток компонента (масса через единицу площади поверхности в единицу времени) через водный пограничный слой ( $j_B$ ) пропорционален разнице его концентраций в окружающей воде ( $C_B$ ) и водном слое у границы биоплёнка-вода ( $C_B^-$ ):

$$j_B = k_B (C_B - C_B^-) \quad (13)$$

где  $k_B$  – КМ для водного пограничного слоя. Аналогично, поток компонента через биоплёнку ( $j_\delta$ ) определяется по формуле:

$$j_\delta = k_\delta (C_{\delta+} - C_{\delta-}) \quad (14)$$

где  $C_{\delta+}$  и  $C_{\delta-}$  – концентрации компонента в биоплёнке со стороны воды и у мембраны, соответственно, и  $k_\delta$  – КМ для биоплёнки.

И, наконец, поток компонента через мембрану ( $j_M$ ) определяется как:

$$j_M = k_M (C_{M+} - C_{M-}) \quad (15)$$

где  $C_{M+}$  и  $C_{M-}$  – концентрации компонента в мембране со стороны биоплёнки и треолина соответственно и  $k_M$  – КМ для мембраны.

При использовании этой модели принимаются следующие допущения: на всех границах (биоплёнка-вода, биоплёнка-мембрана и мембрана-треолин) устанавливается сорбционное равновесие; потоки через различные фазы равны ( $j_B = j_\delta = j_M$ ); фаза треолина хорошо перемешана (однородна). Допущение о равновесии на границах и равенстве потоков через фазы используется

для исключения из рассмотрения величин концентраций компонента у границ [17], соответственно представляя выражение для потока компонента ( $j$ ) между фазами как:

$$j = k_0 (C_B - C_L/K_{ЛВ}) \quad (16)$$

где  $C_L$  – концентрация компонента в липидной фазе,  $K_{ЛВ}$  – коэффициент распределения в системе липид-вода,  $k_0$  – общий КМ. Величина  $k_0$  также известна как общая проводимость, поскольку она представляет собой постоянную пропорциональности между потоком компонента и его концентрационной разницей, которая приводит к этому потоку. Аналогично, величина  $1/k_0$  известна как общее сопротивление переносу (препятствие  $I_0$ ), которая также является суммой сопротивлений для каждой отдельной рассмотренной фазы – вода, биоплёнка, мембрана ( $I_B, I_G, I_M$ , соответственно):

$$I_0 = I_B + I_G + I_M \quad (17)$$

Соответственно уравнение (17) можно представить в виде:

$$1/k_0 = 1/k_B + 1/(k_G K_{GB}) + 1/(k_M K_{MB}) \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что сопротивление переносу является суммарной величиной и что высокие значения коэффициентов распределения компонента в системе биоплёнка-вода и мембрана-вода ( $K_{GB}$  и  $K_{MB}$ , соответственно) сокращают сопротивление массопереносу в соответствующих фазах. Как было упомянуто ранее,  $K_M$  можно представить в виде  $D/\delta$ . Влияние толщины фазы на сопротивляемость массопереносу можно оценить, представив уравнение (18) в следующем виде:

$$1/k_0 = \delta_B/D_B + \delta_G/(D_G K_{GB}) + \delta_M/(D_M K_{MB}) \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, чем больше толщина ( $\delta$ ) каждой фазы, тем больше её сопротивляемость переносу компонента.

В настоящее время стало привычным анализировать гидрофобные органические соединения в мембране и липидной фазах одновременно в противоположность анализу только липидной фазы. Предполагая, что концентрации в липидной фазе и мембране близки к равновесной, уравнение (16) можно представить в следующей форме:

$$j = k_0 (C_B - C_{II}/K_{ПВ}) \quad (20)$$

где  $C_{II}$  – концентрация в обеих составляющих (мембрана и липид) ППМУ, а  $K_{ПВ}$

представляет собой усреднённую по объёму величину коэффициентов распределения в системах мембрана-вода и липид-вода:

$$K_{ПВ} = (V_M K_{MB} + V_L K_{ЛВ}) / (V_M + V_L) \quad (21)$$

Из уравнения (20) скорость изменения концентрации компонента в ППМУ ( $C_{II}$ ) можно представить как:

$$\begin{aligned} dC_{II}/dt &= A j / V_{II} = \\ &= A k_0 / V_{II} (C_B - C_{II}/K_{ПВ}) \quad (22) \end{aligned}$$

где  $A$  – площадь поверхности ППМУ, а  $V_{II}$  – его объём. При начальных условиях  $C_{II} = 0$  и  $t = 0$  уравнение (22) принимает следующий вид:

$$C_{II} = K_{ПВ} C_B [1 - \exp(-k_B t)] \quad (23)$$

Уравнение (23) идентично уравнению (12). Константа скорости обмена  $k_B$  соответствует следующему выражению:

$$k_B = A k_0 / V_{II} K_{ПВ} \quad (24)$$

Преимуществом модели КМ над кинетической моделью является то, что константа скорости обмена  $k_B$  не является эмпирической постоянной, эта величина определена с точки зрения фундаментальных процессов, которые могут быть отдельно смоделированы. Уравнения (11) и (22) можно объединить в следующее соотношение:

$$k_O = k_0 A / V_{II} \quad (25)$$

Уравнение (25) представляет величину  $k_O$  в единицах времени (напр. сут<sup>-1</sup>) в случае выражения  $C_{II}$  в единицах объёма. В случае представления  $C_{II}$  в единицах массы, величина  $k_O$  выражается в единицах объёма на единицу массы в единицу времени (например, мл г<sup>-1</sup> сут<sup>-1</sup>). Константа скорости отбора, представленная в этих единицах, может быть переведена в константу скорости отбора в единицах времени (сут<sup>-1</sup>) путём простого умножения на плотность ППМУ (0,91 г мл<sup>-1</sup>). Многие авторы предлагали более сложные математические модели пробоотбора. Например, Хофманс [18] представил модель пробоотбора, основанную на втором законе Фика. Гейл [19] предложил модель, позволяющую изучать влияние переходных экспозиционных концентраций, а также изменения в физико-химических свойствах компонента и дизайне ППМУ. Бойдж [20] представил аналитическое решение уравнения пробоотбора для случая водных концентраций, линейно изменяющихся со временем.

### *Пробоотбор при равновесии*

В соответствии с уравнением (23) концентрация определяемого компонента в ППМУ постепенно увеличивается со временем до достижения максимального (равновесного) значения. В случае, когда величина  $k_B t$  много больше 1,  $C_{II}$  достигает равновесного значения:

$$C_{II} = K_{II} C_B \quad (26)$$

В этом случае процесс пробоотбора называется равновесным пробоотбором. В случае, когда  $k_B t$  много меньше 1 (короткое время экспозиции и/или высоко гидрофобные соединения), выражение внутри квадратных скобок в уравнении (23) приближается к величине  $k_B t$  и  $C_{II}$  можно представить как:

$$C_{II} = K_{II} C_B k_B t \quad (27)$$

Поскольку  $C_{II}$  увеличивается линейно со временем, эта стадия экспозиции называется кинетическим пробоотбором или линейным пробоотбором.

Количество компонента ( $N$ ), аккумулированное в ППМУ во время кинетического пробоотбора, определяется по уравнению (28):

$$N = V_{II} K_{II} k_B C_B t \quad (28)$$

$$N = R_{II} C_B t \quad (29)$$

Уравнение (29) определяет скорость пробоотбора ( $R_{II}$ ) для кинетического пробоотбора. Следовательно,

$$R_{II} = V_{II} K_{II} k_B \quad (30)$$

Величина скорости пробоотбора обеспечивает концептуальную связь между классическим методом экстракции больших объёмов воды и пассивным пробоотбором с помощью ППМУ, поскольку величина  $R_{II} t$  эквивалентна объёму экстрагированной воды.

Путём замещения величины  $R_{II}$  (уравнение (30)) в общей модели пробоотбора, описываемой уравнением (23), можно установить связь между калибровочными данными (величинами  $R_{II}$  и  $K_{II}$ ), адсорбированным количеством компонента в ППМУ после экспозиции и концентрацией этого компонента в экспозиционной среде.

$$N = V_{II} K_{II} C_B (1 - \exp(-R_{II} t / V_{II} K_{II})) \quad (31)$$

Следовательно, концентрация компонента в воде может быть определена по уравнению (32) после определения содержания определяемого компонента в ППМУ (величины  $N$ ) после его экспозиции.

$$C_B = N / V_{II} K_{II} (1 - \exp(-R_{II} t / V_{II} K_{II})) \quad (32)$$

В пограничных случаях, когда  $t$  стремится к нулю или  $t$  стремится к бесконечности, уравнение (32) представляется в форме, соответствующей этим случаям – линейному пробоотбору и равновесному пробоотбору (уравнения (29) и (26)), соответственно.

### *Использование референсных соединений при пассивном пробоотборе*

Для того чтобы правильно оценить моментную кинетику обмена в системе пассивный пробоотборник (ППМУ) – вода, в треолин, являющийся аккумулирующей составляющей ППМУ, добавляют РС перед непосредственной его экспозицией [4, 21-23]. Обязательным условием применения этого подхода является отсутствие в природе соединений, используемых в качестве референсных (например, полихлорированные бифенилы 14, 29, 50 или ряд соединений, меченных дейтерием  $^{13}C$  или  $^{14}C$ ).

Высвобождение РС из ППМУ описывается следующим уравнением:

$$N = N_0 \exp(-k_B t) \quad (33)$$

где  $N_0$  – количество РС, находящееся в ППМУ в момент времени  $t = 0$ . Если  $N$  и  $N_0$  известны, постоянная скорости высвобождения РС ( $k_B$ ) может быть определена из уравнения (34):

$$k_B = -\ln(N/N_0) / t \quad (34)$$

В случае, когда  $k_B$  и коэффициент распределения референсного соединения в системе ППМУ-вода известны, его скорость пробоотбора  $R_{II}$  может быть рассчитана из уравнения (30). В случае использования референсных соединений предполагается, что их скорость пробоотбора представляет собой моментные скорости пробоотбора определяемых компонентов с близкими к референсным соединениям физико-химическими свойствами.

### *Коэффициенты распределения в системе полупроницаемые мембранные устройства – вода*

Поскольку ПНД и треолин являются неполярными органическими фазами, объективно предположить, что распределение в системе ППМУ-вода регулируется гидрофобными взаимодействиями, и что существует сильная корреляция между коэффициентами распределения в системах ППМУ-вода и октанол-вода ( $K_{II}$  и  $K_{ОВ}$ ). Экспериментальные значения величин  $K_{II}$  для полиароматических углеводородов

(ПАУ), полихлорированных бифенилов (ПХБ) хлорбензолов и неполярных и умеренно полярных пестицидов широко представлены в литературе [5, 11, 20, 23, 30, 31-34]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что величины  $K_{ПВ}$  не зависят от температуры в области 2–30 °С. Хакинс [23] установил, что фенантрен не подчиняется общим правилам – при изменении температуры от 8 до 30 °С значение коэффициента распределения уменьшается на 0,4 log первоначальной величины. Величины log  $K_{ПВ}$  наилучшим образом описываются квадратным уравнением (35). Использование различных постоянных для умеренно полярных и неполярных соединений значительно улучшает соответствие уравнения с реальными величинами.

$$\log K_{ПВ} = a_0 + 2,321 \log K_{ОВ} - 0,1618 (\log K_{ОВ})^2 \quad (35)$$

Для ПХБ, ПАУ и 4,4'-ДДЕ величина  $a_0 = -2,61$ , а для полярных пестицидов  $a_0 = -3,20$ . В случае умеренно полярных пестицидов, например гексахлорциклогексанов, диэдрина, хлорпирифоса, гептахлора и трифлуралина, величины  $K_{ПВ}$  на 0,6 log величины меньше, чем аналогичные значения для ПАУ и ПХБ с близкими значениями  $K_{ОВ}$ . Хакинс [35] привёл зависимость log  $K_{ОВ} - \log K_{ПВ}$  для соединений с log  $K_{ОВ} > 5$  и обнаружил, что эта зависимость теряет линейность. Такое поведение наблюдали также и для зависимости биоконцентрационного фактора от log  $K_{ОВ}$  [12]. Чиоу [34] показал, что похожее отклонение от линейности происходит и в системе треолин-вода в случае компонентов с log  $K_{ОВ} > 5,5$  в результате их несовместимости с треолином. Бенерджи и Баухман [36] утверждали, что величины БКФ для больших молекул меньше, чем должны быть в соответствии с их гидрофобностью, что является следствием их разрушающего воздействия на структуру липидной фазы. Маловероятно, что отклонение от линейной зависимости вызвано сорбцией компонентов на растворённом органическом углероде в экспериментальных системах, поскольку такие отклонения наблюдали уже для компонентов с log  $K_{ОВ}$  около 5, в то время как эффект адсорбции компонента на растворимом органическом углероде (РОУ) проявляется только при log  $K_{ОВ} > 7$ .

#### *Скорость пробоотбора*

Скорости пробоотбора как в лабораторных, так и в полевых условиях были определены для целого ряда соединений, представляю-

щих собой несколько классов – ПАУ [5, 11, 14, 20, 28], ПХБ [13, 14, 20], хлорбензолы [20, 31], полихлорированные дибензодоксины (ПХДД)/полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) [29] и ряд полярных пестицидов [30, 31]. Сравнение экспериментальных скоростей пробоотбора затруднено из-за различий в экспериментальных условиях – температуры, скоростей течения и геометрии устройств для укрепления пассивных пробоотборников (так называемых клеток). При оценке скоростей пробоотбора следует учитывать тот факт, что возможная сорбция определяемого компонента на растворённом органическом углероде приводит к переоценке концентрации его растворённой формы, а следовательно к недооценке скоростей пробоотбора.

Влияние температуры на скорости пробоотбора можно представить с точки зрения энергии активации ( $\Delta E_a$ ) массопереноса в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$R_{П} = R_{П,\infty} \exp(-\Delta E_a / RT) \quad (36)$$

где  $R_{П,\infty}$  – скорость пробоотбора при гипотетическом верхнем пределе, где температура близка к бесконечности;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Величины  $\Delta E_a$  можно определять по графику зависимости натурального логарифма величины  $R_{П}$  ( $\ln R_{П}$ ) от обратной величины абсолютной температуры ( $1/T$ ). Энергия активации в этом случае соответствует произведению наклона линии регрессии и газовой постоянной. Величины  $\Delta E_a$  незначительно увеличиваются с увеличением коэффициентов распределения веществ в системе октанол-вода: от 20 кДж моль<sup>-1</sup> (log  $K_{ОВ} \sim 4$ ) до 40 кДж моль<sup>-1</sup> (log  $K_{ОВ} \sim 7$ ) [5, 20]. Исключения представляют ПХДД /ПХДФ и ПХБ с незамещённым орто-положением. Для этих соединений величины энергий активации лежат в области 40-100 кДж моль<sup>-1</sup> [29]. Среднее значение всех энергий активации составляет 37 кДж моль<sup>-1</sup> со стандартным отклонением 21 кДж моль<sup>-1</sup>. Это означает, что увеличение температуры от 10 до 20 °С вызывает увеличение скорости пробоотбора примерно в 1,7 раз. Самое высокое (103 кДж моль<sup>-1</sup>) и самое низкое (-3 кДж моль<sup>-1</sup>) значение энергии активации соответствует изменениям в скорости пробоотбора соответственно в 4,5 и 1 раз в пределах указанного выше температурного интервала. Следовательно, влияние температуры на скорость пробоотбора с помощью ППМУ в полевых условиях незначительно при отсутствии большой температурной разницы между точками пробоотбора или сезонных колебаний температур.

Для низко и среднегидрофобных соединений ( $\log K_{ОВ} = 3-5$ ) величины  $\log R_{\Pi}$  увеличиваются линейно с увеличением  $\log K_{ОВ}$ . Максимальное значение  $R_{\Pi}$  наблюдается для соединений с  $\log K_{ОВ}$  от 5 до 6, а затем величины  $R_{\Pi}$  уменьшаются с увеличением  $\log K_{ОВ}$ . Как следует из упомянутой выше литературы, скорости пробоотбора соединений с величинами  $\log K_{ОВ}$  в интервале 6-7 находятся в пределах от 2 до 12 л/сут при скоростях течения воды (скоростях потока) ниже 10 см/сек (или 4,2 л/сут). Эти данные подчеркивают важность использования референсных соединений для учёта влияния экспозиционных условий на результаты определения концентраций компонентов в воде с помощью ППМУ.

*Биологические образования (биообрастание) на поверхности полупроницаемых мембранных устройств в водной среде*

Толщина биоплёнки на ППМУ, погружённом в воду, является неравномерной вдоль его поверхности и изменяется от экспозиции к экспозиции. Биоплёнки толщиной около 1 мм наблюдали на мембране ППМУ при длительной экспозиции (более 30 сут) в тёплой воде. Состав биоплёнок может значительно меняться в зависимости от водной системы. Биоплёнки могут включать в себя не только биологические составляющие, но и мелкие частицы и осадки. Хакинс [5] определил скорости пробоотбора ПАУ с помощью свежеприготовленных ППМУ и ППМУ, которые перед использованием помещали в пруд для образования биоплёнок на их поверхности. Соотношение скоростей пробоотбора (ППМУ с биоплёнками к ППМУ без биоплёнок) изменялось от 0,7 при  $\log K_{ОВ} = 4$  до 0,3 при  $\log K_{ОВ} = 7$ . С точки зрения диффузии органических загрязнителей в ППМУ биоплёнку можно рассматривать как слой неподвижной воды с рассеянными сорбционными местами, представляющими собой органический углерод.

Из уравнения (18) следует, что проводимость биоплёнки определяется как:

$$1/I_6 = k_6 K_{6B} \quad (37)$$

Благодаря сходству передвижения компонента в биоплёнках и неподвижных осадочных породах, информация о параметрах, контролирующих проводимость биоплёнки, может быть получена из моделей, представляющих диффузию компонента в грунтовых водах. Предположив, что молекулярная диффузия является доминирующим механизмом переноса компонента и что существует мгновенное сорбционное равновесие между свя-

занным с частичками и растворённым компонентом, вертикальный поток ( $j$ ) через неподвижную осадочную породу определяется по следующему уравнению [37]:

$$j = \phi D_B / \epsilon (1+K) dC/dt \quad (38)$$

где  $\phi$  – пористость,  $\epsilon$  – извилистость диффузионного пути в осадках,  $D_B$  – молекулярный диффузионный коэффициент в свободной от частичек воде,  $K$  – общий коэффициент распределения компонента в системе осадок-вода, определяемый как соотношение концентраций сорбированного и растворённого компонента (в расчёте на общий объём осадка или воды, соответственно). Поскольку  $K_{6B}$  определяется как концентрационное соотношение сорбированного плюс растворённого компонента (в расчёте на объём биоплёнки) к растворённому компоненту (в расчёте на свободный от частичек объём воды), величина  $1+K$  определяется как:

$$1+K = K_{6B} / \phi \quad (39)$$

Объединяя уравнения (38) и (39) и предполагая линейный концентрационный градиент через биоплёнку толщиной  $\delta_6$ , поток определяемого компонента через биоплёнку можно представить в виде:

$$j = (\phi^2 D_B / \epsilon K_{6B} \delta_6) \Delta C = k_6 \Delta C \quad (40)$$

Из уравнения (40) следует, что проводимость биоплёнки определяется как:

$$1/I_6 = \phi^2 D_B / \epsilon \delta_6 \quad (41)$$

Уравнение (41) указывает на то, что биоплёнка ведёт себя аналогично неподвижному водному слою с сопротивлением, не зависящим от коэффициента распределения компонента в системе биоплёнка-вода. В случае, когда скорость роста биоплёнки и скорость диффузии компонентов являются близкими величинами, такая идеализированная модель перестает работать. Следует ожидать, что процесс движения компонента к мембране в случае высоко гидрофобных соединений будет происходить гораздо сложнее, чем в случае менее гидрофобных (более подвижных) соединений. Кроме того, уравнение (41) не сможет предсказать передвижение компонентов в биоплёнке с ощутимой популяцией биовидов из-за сложности происходящих в ней процессов, влияющих на диффузию компонентов.

Изменение скорости пробоотбора ( $R_{\Pi\text{биоп}} / R_{\Pi\text{небиоп}}$ ) существенно не зависит от степени

гидрофобности соединений с  $\log K_{ОВ}$  в пределах 4,5–7. Первоначальное резкое падение соотношения  $R_{Пбиоп} / R_{Пнебиоп}$  в случае ПАУ с  $\log K_{ОВ}$  ниже 4,5 является показателем того, что влияние контролируемого мембраной пробоотбора сокращается и возрастает влияние водного пограничного слоя и биоплёнки. Уменьшение скоростей пробоотбора в 3 раза благодаря биообрастанию является довольно ощутимым. В этом случае следует также ожидать аналогичного уменьшения скорости удаления (вымывания) референсных соединений из пассивного образца, хотя существует ограниченное число экспериментальных данных, подтверждающих это предположение. Хакинс [23, 38] показал, что в случае ППМУ с биоплёнками скорости пробоотбора, оценённые из данных для референсных соединений (дейтерированных аценафтена, фенантрена и пирена), в 1,5 раза отличались от скоростей пробоотбора соответствующих природных соединений.

## Заключение

Таким образом, ППМУ не являются универсальными пробоотборниками органических веществ, хотя они и аккумулируют широкий спектр гидрофобных органических соединений. Селективность ППМУ ограничивается пропускной способностью ПНД мембраны и полярностью среды.

Важное значение при использовании ППМУ имеет среда пробоотбора. Оценка концентраций загрязняющих компонентов в окружающей среде на основе их содержания в ППМУ существенно различается в зависимости от характеристик пробоотборных сред.

Важное допущение метода пассивного пробоотбора с помощью ППМУ состоит в том, что процесс пробоотбора существенно не изменяет концентрацию компонента в окружающей среде. Это допущение является фундаментальным при использовании математических моделей для экстраполяции концентраций.

ППМУ позволяют проводить довольно правильную оценку усреднённой во времени концентрации растворённых компонентов. Процесс пробоотбора с помощью ППМУ является кинетическим процессом первого порядка. В случае диффузии следовых количеств гидрофобных органических соединений через мембраны ППМУ и ассоциированные с ними пограничные слои применим первый закон Фика.

Аккумуляция компонента из пробоотборной среды с помощью ППМУ может соответ-

ствовать линейной, криволинейной или равновесной стадиям пробоотбора в зависимости от типа компонента, условий окружающей среды и продолжительности экспозиции. Каждая из этих стадий пробоотбора характеризуется своим набором количественных характеристик, используемых для расчёта концентрации определяемого компонента в экспозиционной среде на основе его количества, аккумулированного в ППМУ.

Данные, полученные при использовании ППМУ, заполняют пробел между оценками экспозиции, основанными на непосредственном аналитическом определении общего содержания загрязнителей в воде и определением загрязнителей, присутствующих в биологических организмах (биомониторингом). ППМУ обеспечивают биоимитационный подход (т.е. имитируют более комплексный биологический процесс) при определении концентраций ГОВ в окружающей среде и их источников. Степень аккумуляции загрязнителей в ППМУ отражает их биологическую доступность в окружающей среде. Концентрации загрязняющих компонентов, оценённые с помощью ППМУ, можно легко сравнить с данными токсикологического анализа воды (обычно основанными на концентрациях растворённой фазы компонентов), а экстракты ППМУ можно использовать для оценки токсичности гидрофобных органических веществ с помощью биологических тестов.

## Литература

1. Rogers C.E. Permeation of gases vapours in polymers // In Polymer Permeability. Comyn J. Ed. Elsevier Applied Science LTD: London, England. 1985. P. 11-73.
2. Comyn J. Polymer Permeability // Elsevier Applied Science LTD: London, England. 1985. P 60.
3. Opperhuizen A. Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals / van der Velde E.W., Gobas F.A.P.C., Liem A.K.D., van der Steen J.M.D., Hutzinger O. // Chemosphere. 1985. V. 14. P. 1871-1896.
4. Ellis G.E. Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River / Huckins J.N., Rostad C.E., Schmitt C.J., Petty J.D., MacCarthy P. // Environ. Toxicol. Chem. 1995. V. 14. P. 1875-1884.
5. Huckins J.N. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in

- water / Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Gibson V.L., Gala W.R., Echols K.R. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 3918-3923.
6. Brown R.A. Fate and effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in the aquatic environment // Report No. 4297. American Petroleum Institute (API). Washington, DC. 1978. P. 54.
7. Alvarez D.A. Development of passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments / Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L., Getting D.C., Goddard J.P., Manahan S.E. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2004. V. 23. P. 1640-1648.
8. McCarthy K.A. Evaluation of persistent hydrophobic organic compounds in the Columbia River Basin using semipermeable membrane devices / Gale R.W. // *Hydrol. Process.* 2001. V. 15. P. 1271-1283.
9. Booij K. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive samplers / Smedes F., van Weerlee E.M. // *Chemosphere.* 2002. V. 46. P. 1157-1161.
10. Booij K. Dissolved PCBs, PAHs and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated harbor sediments / Hoedemaker J.R., Bakker J.F. // *Environ. Sci. Technol.* 2003b. V. 37. P. 4213-4220.
11. Huckins J.N. Overview and comparison of lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) and oysters (*Crassostrea gigas*) for assessing chemical exposure / Prest H.F., Petty J.D., Lebo J.A., Hodgins M.M., Clark R.C., Alvarez D.A., Gala W.R., Steen A., Gale R.W. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2004. V. 23. P. 1617-1628.
12. Connell D.W. Bioaccumulation of xenobiotic compounds // CRC Press: Boca Raton, FL. 1990. P. 23.
13. Meadows J.C. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*) / Echols K.R., Huckins J.N., Borsuk F.A., Carline R.F., Tillitt D.E. // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1847-1852.
14. Huckins J.N. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water / Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 2489-2496.
15. Fowler W.K. Fundamentals of passive vapor sampling // *Am. Lab.* 14. 1982. P. 80-87.
16. Cao X-L. Determination of specific retention volumes at 200 C for hydrocarbons on microporous carbons // *J.Chromatogr.* 1991. V. 586. P. 161-165.
17. Flynn G.L. Correlation and prediction of mass transport across membranes I: Influence of alkyl chain length on flux-determining properties of barrier and diffusant / Yalkowsky S.H. // *J.Pharm.Sci.* 1972. V. 61. P. 838-852.
18. Hofmans H.E. Numerical modeling of the exchange kinetics of semipermeable membrane devices // MSc Thesis. Netherlands Institute for Sea Research: Den Burg. The Netherlands. 1998. P. 52.
19. Gale R.W. Three-compartment model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2292-2300.
20. Booij K. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes / Hofmans H.E., Fischer C.V., van Weerlee E.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 361-366.
21. Booij K. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards / Sleiderink H.M., Smedes F. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. V. 17. P. 1236-1245.
22. Ockenden W.A. Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs / Corrigan B.P., Howsam M., Jones K.C. // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4536-4543.
23. Huckins J.N. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants / Petty J.D., Prest H.F., Clark R.C., Alvarez D.A., Orazio C.E., Lebo J.A., Cranor W.L., Johnson B.T. // Publication No. 4690. American petroleum institute (API): Washington. DC. 2002. PP. 10-15, 30-38.
24. Landrum P.F. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to



- Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters / Nihart S.R., Eadie B.J., Gardner W.S. // *Environ. Sci. Technol.* 1984. V. 18. P. 187-192.
25. Mackay D. Unraveling the Choreography of Contaminant Kinetics: Approaches to Quantifying the Uptake of Chemicals by Organisms. In *Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions* / Hamelink J.L., Landrum P.F., Bergman H.L., Benson W. Eds. // CRC Press: Boca Raton, FL. 1994. P. 171-177.
26. Burkhard L.P. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4663-4668.
27. Huckins J.N. Development of the permeability/performance reference compound (PRC) approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices (SPMDs) / Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 85-91.
28. Luellen D.R. Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for polycyclic aromatic hydrocarbons in water / Shea D. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1791-1797.
29. Rantalainen A-L. Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment / Cretney W., Ikonomou M.G. // *Chemosphere.* 2000. V. 40. P. 147-158.
30. Sabaliunas D. Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification / Södergren A. // *Environ. Pollut.* 1997. V. 96. P. 195-205.
31. Vrana B. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: Impact of hydrodynamics / Schürmann G. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 290-296.
32. Lefkovitz L. The use of polyethylene alone to predict dissolved-phase organics in the Columbia river / Crecelius E., McElroy N. // Presented at the 17th annual meeting Society of Environmental Toxicology Chemistry. Washington, D.C. November 17-21. 1996. P. 30.
33. Reynolds G.W. Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater / Hoff J.T., Gillham G.W. // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P. 135-140.
34. Chiou C.T. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors // *Environ. Sci. Technol.* 1985. V. 19. P. 57-62.
35. Huckins J.N. Monitors of organic chemicals in the environment. *Semipermeable Membrane Devices* / Petty J.D., Booij K. // Springer Science+Business Media, LLC. NY. 10013. USA. 2006. P. 80.
36. Banerjee S. Bioconcentration factors and lipid solubility / Baughman G.L. // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V.25. P. 536-539.
37. Berner R.A. *Early Diagenesis. A Theoretical Approach.* Princeton University Press: Princeton, NJ. 1980. P. 47.
38. Huckins J.N. Semipermeable membrane device (SPMD) sampling rates for trace organic contaminants in air and water / Petty J.D., Orazio C.E., Zajicek J.L., Gibson V.L., Clark R.C., Echols K.R. // Abstracts of the 15th Annual Meeting of Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Denver, CO. Abstract MB01. 1994. P. 23.



T.V. Komarova

## SEMI-PERMEABLE MEMBRANE DEVICES TO ASSESS CONCENTRATION OF HYDROPHOBIC ORGANIC COMPOUNDS

Theoretical aspects of the use of semi-permeable membrane devices to assess the average concentration of

dissolved forms of hydrophobic organic compounds for the time of exposure to the environment.

**Key words:** semi-permeable membrane, average concentration, hydrophobic organic compounds.

