

УДК 502.37+502.131.1

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ПЕРЕНОСА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОСФЕРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕОИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ

© 2017 А.С. Макарова, Е.Г. Васильева

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва

Статья поступила в редакцию 19.06.2017

Изложен алгоритм расчета констант скоростей переноса химических веществ в гидросфере, с использованием геоинформационных систем, который позволяет учесть пространственную дифференциацию в этой подсистеме при расчетах химической нагрузки. При оценке переноса химических веществ учитывались многофакторные зависимости, в том числе свойства химических веществ, условия переноса в различных подсистемах окружающей среды, географические особенности территорий и т.д.. Алгоритм составлен с учетом использования двух больших групп данных: глобальные базы данных, содержащих необходимые данные для всего земного шара с шагом ячейки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ и данные, полученные с помощью эмпирических зависимостей. Разработанный алгоритм позволяет учитывать пространственную дифференциацию времени пребывания вещества в подсистемах окружающей среды при составлении глобальных оценок на уровне мира, отдельной страны или региона.

Ключевые слова: константы скоростей переноса, химические вещества, химическая нагрузка, химический след, окружающая среда.

ВВЕДЕНИЕ

Прогнозирование воздействия на окружающую среду антропогенных химических веществ является важнейшей составляющей принятия решений, при выборе химических веществ для их дальнейшего применения в производстве и быту или при оценке потенциального риска при использовании новых веществ (оценка экологического риска) [1]. Для комплексной оценки воздействия на окружающую среду, часто используются многофакторные, интегральные показатели [2]. Системный подход к оценке воздействия на окружающую среду химических веществ выражается в том, что в соответствии с принципом «от колыбели до могилы» оценка воздействия проводится на протяжении всего их жизненного цикла. При применении системного подхода в основе которого лежит методология оценки жизненного цикла в соответствии с ГОСТ Р ИСО 14040-2010 [3] основными задачами являются: оценка количества химических веществ, поступающих в различные подсистемы окружающей среды (атмосферу, гидросферу, почву) и описание их дальнейшего поведения в подсистемах окружающей среде. После посту-

пления в окружающую среду химическое вещество может переноситься в неизменном виде из одной подсистемы в другую или трансформироваться в ходе физических процессов (испарение, абсорбция/десорбция), претерпевать химические трансформации, такие как фотолит, гидролиз, окисление или восстановление, радиоактивный распад, подвергаться биотрансформации (биodeградация или аккумуляция в одной или нескольких подсистемах) [4]. Разработано несколько моделей, описывающих поведение химических веществ в окружающей среде [5], которые используются для оценок химической нагрузки на уровне стран [6] или даже целых регионов [7]. Например, в виде программных комплексов реализованы модели: CalTox [8,9,10], разработанная МакКоне с коллегами для оценки воздействия химических веществ в США [1], Simple Box [11], применяемая в Европе для оценки риска воздействия химических веществ, BETR [12], IMPACT 2002 [13], USEtox [14] и др.

В большинстве вышеуказанных моделей при оценках, проводимых на уровне стран или отдельных регионов не учитывается пространственная дифференциация времени пребывания химических веществ в подсистемах окружающей среды, которая наиболее значима для гидросферы поскольку присутствует направленное перемещение веществ с водными массами. Однако рядом авторов было показано, что учет пространственной дифференциации позволяет повысить точность расчетов [15], а ее отсутствие

Макарова Анна Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития». E-mail: Annmakarova@mail.ru
Васильева Евгения Григорьевна, заведующая лабораторией кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития». E-mail: evgeniavasileva@inbox.ru

зачастую приводит к снижению достоверности полученных оценок [16,17], что обусловлено различием времени жизни оцениваемого химического вещества на порядки в разных частях исследуемой территории, что характерно, например, для случаев когда расчеты проводятся для локальных систем сопоставимых по размерам с территориями стран и/или регионов [18,19]. Модели, учитывающие пространственную дифференциацию поведения химических веществ в окружающей среде используются рядом исследователей при глобальных оценках химической нагрузки для биогенных элементов таких как фосфор [20,21].

В данной статье авторами изложен алгоритм расчета констант скоростей переноса химических веществ в гидросфере, с использованием геоинформационных систем, который позволит учесть пространственную дифференциацию в этой подсистеме при расчетах химической нагрузки и химического следа. Алгоритм основан на использовании глобальных баз данных, содержащих необходимые данные для всего земного шара с шагом ячейки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$, в частности такие данные по рекам собраны в базе данных бассейнов рек Simulated Topological Networks (STN-30p) [22]. Топология данной речной сетки получена на основе цифровой модели рельефа и согласуется с независимыми данными маршрутизации реки. Специфичные для сетки потоки и данные о поверхностном стоке получают путем согласования эмпирических данных о потоках с потоками, рассчитанными с использованием модели водного баланса [23]. Необходимо отметить, что предложенный авторами алгоритм учитывает только движение пресноводных масс, и не позволяет отразить в системе переносы химических веществ осуществляемые морскими или океаническими течениями, движениями воздушных масс и т.п.

ЛОГИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА *i*-ГО ХИМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГИДРОСФЕРЕ

Для учета пространственной дифференциации обусловленной движением пресноводных масс систему предлагается представить, как совокупность ячеек размером $0,5^\circ \times 0,5^\circ$.

Для учета этих процессов должны быть разработаны дополнительные алгоритмы. Процессы, происходящие в *j*-ой ячейке исследуемой территории размером $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ с учетом движения пресноводных масс на некоторой территории (географическом объекте) с определенными границами схематично представлены на Рис. 1.

В представленной на Рис.1 системе в качестве отдельных подсистем выделены атмосфера, гидросфера и почва [24], в которой в качестве отдельно подсистемы (стока) рассматриваются донные отложения. Жизненный цикл химического вещества в гидросфере в границах оцениваемой ячейки учитывает процессы трансформации или деградации (характеризуется константой скорости k^{deg}), миграции (характеризуется константой скорости k^{migr}) и переноса (характеризуется константой скорости k^{transb}) химического вещества с учетом движения пресноводных масс.

Общее уравнение содержания *i*-го химического вещества в подсистеме пресноводных объектов *j*-ой ячейки представлено ниже (формула 1):

$$\frac{dm_{w,i,j}}{dt} = \frac{dm_{w,i,j}^s}{dt} + \frac{dm_{a \rightarrow w,i,j}^{migr}}{dt} + \frac{dm_{s \rightarrow w,i,j}^{migr}}{dt} + \frac{dm_{w \rightarrow a,i,j}^{migr}}{dt} + \frac{dm_{w \rightarrow sed,i,j}^{migr}}{dt} + \frac{dm_{w \rightarrow s,i,j}^{migr}}{dt} +$$

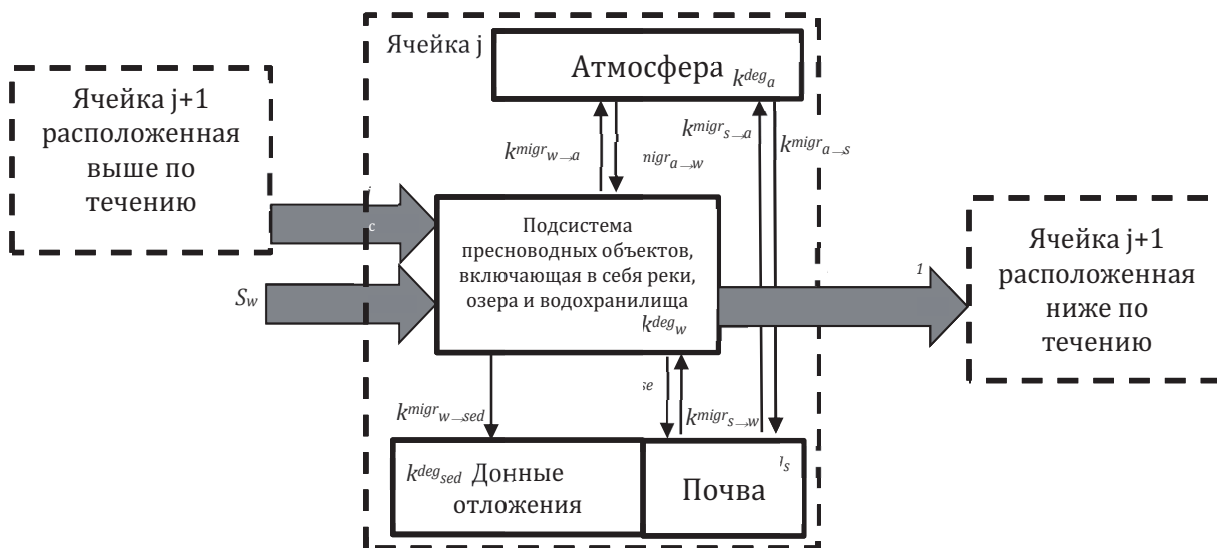


Рис. 1. Логистическая модель жизненного цикла химического вещества в гидросфере

$$+ \frac{dm_{w,i,j-1 \rightarrow j}^{\text{transb}}}{dt} + \frac{dm_{w,i,j \rightarrow j+1}^{\text{transb}}}{dt} + \frac{dm_{w,i,j}^{\text{deg}}}{dt}. \quad (1)$$

При наличии стационарного источника поступления i -го химического вещества в j -ю ячейку ($dm_{w,i,j}^s/dt = S_{w,i,j}$) в пресноводной подсистеме наступает равновесие и, соответственно, ($dm_{w,i,j}/dt = 0$). В соответствии с концепцией жизненного в алгоритме учтены процессы, которые приводят к изменению количества i -го химического вещества в подсистемах окружающей среды [4,14]:

- миграция химического вещества из одной подсистемы в другую, описывается уравнением (формула 2):

$$\frac{dm_{w,i,j}^{\text{migr}}}{dt} = -k_{w,i,j}^{\text{migr}} \times m_{w,i,j}, \quad (2)$$

где: $k_{w,i,j}^{\text{migr}}$ – скорость миграции i -го химического вещества между подсистемами окружающей среды (c^{-1}).

В соответствии с принятой авторами моделью в j -ой ячейке i -е химическое вещество мигрирует в гидросферу из атмосферы ($dm_{a \rightarrow w,i,j}^{\text{migr}}/dt = k_{a \rightarrow w,i,j}^{\text{migr}} \times m_{a,i,j}$) и почвы ($dm_{s \rightarrow w,i,j}^{\text{migr}}/dt = k_{s \rightarrow w,i,j}^{\text{migr}} \times m_{s,i,j}$). В свою очередь из гидросферы вещество мигрирует в атмосферу ($dm_{w \rightarrow a,i,j}^{\text{migr}}/dt = -k_{w \rightarrow a,i,j}^{\text{migr}} \times m_{w,i,j}$) и в донные отложения ($dm_{w \rightarrow sed,i,j}^{\text{migr}}/dt = -k_{w \rightarrow sed,i,j}^{\text{migr}} \times m_{w,i,j}$). Естественная миграция химических веществ в почву незначительна, но i -е химическое вещество в значительных количествах может поступать в почву вместе с водой забираемой для сельскохозяйственного и промышленного водопотребления, для того, чтобы отличать это от естественной миграции вместо коэффициента $k_{w-s,i,j}^{\text{migr}}$ используется коэффициент $k_{w,j}^{\text{use}}$ ($dm_{w \rightarrow s,i,j}^{\text{migr}}/dt = -k_{w,j}^{\text{use}} \times m_{w,i,j}$);

- вынос химического вещества за пределы j -ой ячейки, описывается уравнением (формула 3):

$$\frac{dm_{w,i,j}^{\text{transb}}}{dt} = -k_{w,i,j}^{\text{transb}} \times m_{w,i,j}. \quad (3)$$

где: $k_{w,i,j}^{\text{transb}}$ – скорость выноса i -го химического вещества за пределы j -ой ячейки (c^{-1}). При оценке переноса химического вещества авторы учитывают как вынос химического вещества вместе с пресноводными водотоками в $i+1$ -ю ячейку ($dm_{j \rightarrow j+1,i}^{\text{transb}}/dt = -k_{w,i,j \rightarrow j+1}^{\text{transb}} \times m_{w,i,j}$), так и внос вещества в i -ю ячейку из $i-1$ -ой ячейки ($dm_{i,j-1 \rightarrow j}^{\text{transb}}/dt = k_{w,i,j-1 \rightarrow j}^{\text{transb}} \times m_{w,i,j-1}$).

- деградация химического вещества в ходе протекания химической реакции или радиоактивного распада, описывается уравнением (формула 4):

$$\frac{dm_{w,i,j}^{\text{deg}}}{dt} = -k_{w,i,j}^{\text{deg}} \times m_{w,i,j}, \quad (4)$$

где: $k_{w,i,j}^{\text{deg}}$ – скорость деградации i -го химического вещества в j -ой ячейке (c^{-1}).

С учетом вышеизложенного формула (1) приобретает вид (формула 5):

$$0 = S_{w,i,j} + k_{a \rightarrow w,i,j}^{\text{migr}} \times m_{a,i,j} + k_{s \rightarrow w,i,j}^{\text{migr}} \times m_{s,i,j} - k_{w \rightarrow a,i,j}^{\text{migr}} \times m_{w,i,j} - k_{w \rightarrow sed,i,j}^{\text{migr}} \times m_{w,i,j} - k_{w,j}^{\text{use}} \times m_{w,i,j} - k_{w,i,j}^{\text{deg}} \times m_{w,i,j} - k_{w,i,j \rightarrow j+1}^{\text{transb}} \times m_{w,i,j} + k_{w,i,j-1 \rightarrow j}^{\text{transb}} \times m_{w,i,j-1} - k_{w,i,j}^{\text{deg}} \times m_{w,i,j}. \quad (5)$$

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ, ЗАВИСЯЩИХ ТОЛЬКО ОТ СВОЙСТВ ИССЛЕДУЕМОГО i -ГО ХИМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

При оценке миграции вещества учитываются два процесса. Первый, это перенос вещества из одной среды в другую за счет диффузии. В этом случае вещество может перераспределяться между средами и перемещаться в обоих направлениях. Оценка этого процесса происходит с использованием коэффициентов распределения. Вторым процессом является перенос за счет адвекции. В результате этого явления вещество также может мигрировать одной среды в другую, например, дождь способствует миграции веществ из воздуха в водоемы.

В расчетах коэффициентов миграции веществ между гидросферой и другими подсистемами окружающей среды для учета процессов, обусловленный диффузией, используются безразмерные коэффициенты распределения веществ: атмосфера/гидросфера и гидросфера/почва. Которые в свою очередь оцениваются с использованием безразмерных коэффициентов распределения вещества газ/жидкость и жидкость/твердое, а также коэффициентов распределения взвешенная фаза / вода и органический углерод/водой. Коэффициент распределения газ-жидкость для i -го химического вещества $k_{g/l,i}$ определяется по формуле (6) [25]:

$$k_{g/l,i} = \frac{Kh_{25^\circ C,i}}{8.31 \times 298}, \quad (6)$$

где: $Kh_{25^\circ C,i}$ константа Генри для i -го химического вещества моль/(Па*л).

Коэффициент распределения i -го химического вещества жидкость-твердое для недиссоциированной $k_{d,i}$ и диссоциированной $k_{dd,i}$ форм оцениваемого вещества определяется по приведенным ниже формулам (7,8), полученным после подстановки значений, определенных как константы, в уравнения представленные в [25]:

$$k_{d,i} = \begin{cases} 0,05 \times k_{ow,i}^{0,81} & \text{для недиссоциированных форм веществ} \\ 0,04 \times 10^{0,54 \times \log(k_{ow,i}) + 1,11} & \text{для кислот} \\ 0,04 \times 10^{0,37 \times \log(k_{ow,i}) + 1,7} & \text{для оснований} \\ 0,45 \times k_{ow,i}^{0,52} & \text{для амфотерных веществ} \end{cases} \quad (7)$$

$$k_{dd,i} = \begin{cases} 0,05 \times k_{ow,i}^{0,81} & \text{для недиссоциированных форм веществ} \\ 0,04 \times 10^{0,11 \times \log(k_{ow,i}) + 1,54} & \text{для кислот} \\ 1 & \text{для оснований при } pK_{disII,i} \leq 0 \\ 0,04 \times 10^{(pK_{disII,i})^{0,65} \times \left(\frac{k_{ow,i}}{1+k_{ow,i}}\right)^{0,14}} & \text{для оснований и амфотерных впри } pK_{disII,j} > 0 \\ 0,04 \times 10^{0,11 \times \log(k_{ow,i}) + 1,54} & \text{для амфотерных веществ при } \frac{pK_{disI,i} + pK_{disII,i}}{2} < 7 \\ 1 & \text{для амфотерных веществ при } \frac{pK_{disI,i} + pK_{disII,i}}{2} \geq 7 \text{ и } pK_{disII,i} \leq 0 \\ 0,04 \times 10^{(pK_{disII,i})^{0,65} \times \left(\frac{k_{ow,i}}{1+k_{ow,i}}\right)^{0,14}} & \text{для амфотерных веществ при при } pK_{disII,i} > 0 \end{cases} \quad (8)$$

где: $k_{ow,i}$ коэффициент распределения октанол-вода для i -го химического вещества; $pK_{disI,i}$ логарифм константы диссоциации для i -го химического вещества по первой ступени (по умолчанию принимается равным 14); $pK_{disII,i}$ логарифм константы диссоциации для i -го химического вещества по второй ступени (по умолчанию принимается равным 0).

Дополнительно при проведении ряда расчетов требуется безразмерный коэффициент октанол/вода для i -го химического вещества при нейтральном pH $k_{ow_pH7,i}$, который определяется по следующему соотношению (формула 9).

Доля i -го химического вещества в исходном состоянии, находящегося в воде $fr_{w,p}$ принимается равной его долям в почве $fr_{s,j}$ и в донных отложениях доли $fr_{sed,j}$ и, при допущении, что pH гидросферы в оцениваемых ячейках по умолча-

нию принята равной 7, определяется по соотношению (формула 10).

Массовая доля i -го химического вещества в воде, содержащейся в облаках $fr_{cldw,i}$, при условии, что pH аэрозольной воды содержащейся в облаках по умолчанию принимается 5,6, рассчитывается с помощью соотношения (формула 11).

Коэффициенты распределения i -го химического вещества взвешенная фаза/вода $k_{susp/w,i}$ (м³/кг) и органический углерод/вода $k_{DOC,i}$ (м³/кг) при условии, что массовая доля органического углерода присутствующего в виде взвеси в воде в расчетах принимается равной 0,1; массовая доля органического углерода в донных осадка и почве - равной 0,02; плотность минеральной составляющей почвы и донных отложений - равной 2166,3 кг/м³, определяются по формулам (12,13).

$$k_{ow_pH7,i} = \begin{cases} \left(\frac{k_{ow,i}}{1 + 10^{pK_{disI,i}-7} + 10^{7-pK_{disII,i}}} \right) \times \left(\frac{10^{\log(k_{ow,i})-3,5}}{1 + 10^{7-pK_{disI,i}} + 10^{pK_{disII,i}-7}} \right) & \text{при } pK_{disI,i} \leq pK_{disII,i} \\ \left(\frac{k_{ow}}{1 + 10^{pK_{disII,i}-7} + 10^{7-pK_{disII,i}}} \right) \times \left(\frac{10^{\log(k_{ow,i})-3,5}}{1 + 10^{7-pK_{disII,i}} + 10^{pK_{disII,i}-7}} \right) & \text{при } pK_{disII,i} > pK_{disI,i} \end{cases} \quad (9)$$

$$fr_{w,i} = fr_{s,i} = fr_{sed,i} = \begin{cases} \left(\frac{1}{1 + 10^{pK_{disI,i}-7} + 10^{7-pK_{disII,i}}} \right) & \text{при } pK_{disI,i} \leq pK_{disII,i} \\ \left(\frac{1}{1 + 10^{pK_{disII,i}-7} + 10^{7-pK_{disII,i}}} \right) & \text{при } pK_{disII,i} > pK_{disI,i} \end{cases} \quad (10)$$

$$fr_{cldw,i} = \begin{cases} \left(\frac{1}{1 + 10^{pK_{disI,i}-5,6} + 10^{5,6-pK_{disII,i}}} \right) & \text{при } pK_{disI,i} \leq pK_{disII,i} \\ \left(\frac{1}{1 + 10^{pK_{disII,i}-5,6} + 10^{5,6-pK_{disII,i}}} \right) & \text{при } pK_{disII,i} > pK_{disI,i} \end{cases} \quad (11)$$

$$k_{susp/w,i} = 2,3 \times (fr_{w,i} \times k_{d,i} + (1 - fr_{w,i}) \times k_{dd,i}), \quad (12)$$

$$k_{DOC,i} = 0,08 \times k_{ow_pH7,i} \quad (13)$$

Доля *i*-го химического вещества, находящегося в воде в диссоциированной $fr_{dis,i}$ форме, при условии, что концентрация суспензии в воде для пресных водоемов принимается $0,015 \text{ кг/м}^3$ [26], концентрация вещества в биоте - $0,001 \text{ кг/м}^3$, а концентрация органического углерода в воде - $0,05 \text{ кг/м}^3$ [25,27], определяются по соотношению (формула 14):

$$fr_{dis,i} = \frac{1}{1+k_{susp/w,i} \times 0,5 \times 10^{-5} + k_{DOC,i} \times 5 \times 10^{-6} + BCF_i \times 10^{-6}}, \quad (14)$$

где: BCF_i коэффициент биоконцентрации для *i*-го химического вещества ($\text{м}^3/\text{кг}$).

В первой части алгоритма (рис.2) рассчитываются параметры, зависящие исключительно от свойств самих веществ.

Расчет параметров, из части алгоритма блок-схема которого представлена на Рис. 2 не требует использования геоинформационных систем.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДИТСЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ КАРТ

Общий объем воды в *j*-ой ячейке V_j^{total} определяется из суммы объемов речной воды V_j^{riv}

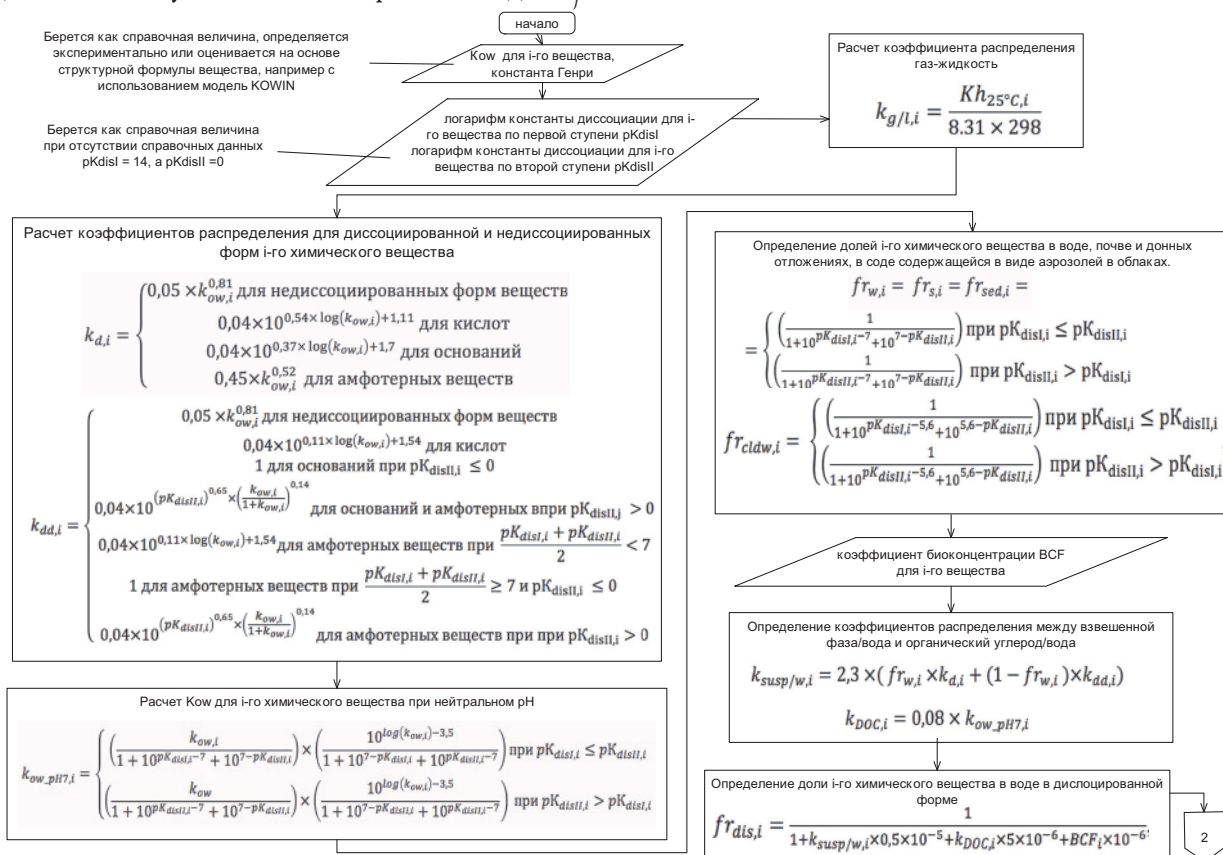


Рис. 2. Блок-схема расчета параметров, зависящих только от свойств исследуемого *i*-го химического вещества

(м^3), озерной V_j^{lake} (м^3) и воды содержащейся в водохранилищах V_j^{res} (м^3). Данные по содержанию озерной воды в *j*-ой ячейке и данные по объемам воды, содержащейся в водохранилищах для сетки с ячейками $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступны на сайте <http://wwdrii.sr.unh.edu/download.html>.

Определение содержания в *i*-ой ячейке речной воды, требует дополнительных расчетов. Ряд ученых, в подобных расчетах предлагает вычислять объем речной воды как произведение неких условных параметров: длины L_j (км), ширины W_j (км) и глубины D_j (км) гипотетической реки присутствующей в *j*-ой ячейке. В самом простом случае длину условной реки если предположить, что она протекает от одной стороны *j*-ой ячейки до другой можно вычислить как $\sqrt{A_j}$, однако поскольку большинство рек обладают некоторой извилистостью в расчеты вводится безразмерный поправочный коэффициент извилистости $S_{b,j}$ и длина условной реки определяется по соотношению (формула 15):

$$L_j = S_{b,j} \times \sqrt{A_j}, \quad (15)$$

где: A_j площадь ячейки вычисляемая для сетки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ по ее местоположению (км^2).

Коэффициент извилистости для *j*-ой ячейки $S_{b,j}$ был рассчитан [28] и определяется в зависимости от порядка реки по соответствующим таблицам составленным для разных материков.

Сведения о порядке реки для сетки с ячейками $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступны на сайте <http://www.wsag.unh.edu/Stn-30/stn-30.html> в качестве одного из параметров базы данных бассейнов рек Simulated Topological Networks (STN-30p) [28]. Ширина и глубина условной реки в j -ой ячейке вычисляется по следующим эмпирическим соотношениям (формулы 16 и 17) [20,29]:

$$W_j = K_{w1} \times (Q_j)^{K_{w2}}, \quad (16)$$

$$D_j = K_{d1} \times (Q_j)^{K_{d2}}, \quad (17)$$

где: K_{w1} , K_{w2} , K_{d1} , K_{d2} , эмпирические константы, которые для глобальных расчетов равны: $K_{w1} = 5,01 \times 10^{-2}$; $K_{w2} = 0,52$; $K_{d1} = 1,04 \times 10^{-3}$; $K_{d2} = 0,37$ [30].

$$W_j = 5,01 \times 10^{-2} \times (Q_j)^{0,52},$$

$$D_j = 1,04 \times 10^{-3} \times (Q_j)^{0,37},$$

Доля площади исследуемой j -ой ячейки занятая водой $fr_{w,j}^A$ вычисляется по уравнению (18):

$$fr_{w,j}^A = \frac{L_j \times W_j + fr_j^{A,lake+res} \times A_j}{A_j}, \quad (18)$$

где: $fr_j^{A,lake+res}$ – доля площади занятая озерами и водохранилищами, для j -ой ячейки, данные для сетки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступны на сайте Университета Нью-Гемпшира <http://wwdrii.sr.unh.edu>

Общая глубина водоемов в j -ой ячейке D_j^{total} оценивается по формуле:

$$D_j^{total} = \frac{V_j^{total}}{fr_{w,j}^A \times A_j}. \quad (19)$$

Коэффициент распределения i -го химического вещества между атмосферой и гидросферой для j -ой ячейки $k_{a/w,i,j}$ определяется по формуле:

$$k_{a/w,i,j} = k_{g/l,i} \times e^{\left(\left(\frac{H_i^{vap}}{8,314} \right) \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_j} \right) \right)} \times e^{\left(- \left(\frac{H_i^{dis}}{8,314} \right) \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_j} \right) \right)} \times \left(\frac{298}{T_j} \right), \quad (20)$$

где: H_i^{vap} и H_i^{dis} – энтальпии испарения и растворения (Дж/моль) i -го химического вещества; T_j среднегодовая температура (K) для i -ой ячейки, для сетки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступна на сайте <http://apps.ecmwf.int/datasets/> [25].

Доля i -го химического вещества, находящегося в газовой фазе в атмосфере j -ой ячейки $fr_{gas,i,j}$ при условии, что объемная доля воды в воздухе по умолчанию принимается $2,46 \times 10^{-13}$, определяется по соотношению (формула 21):

$$fr_{gas,i,j} = \frac{1}{1 + 2,46 \times 10^{-13} \times \left(\frac{k_{ow_pH7,i}}{k_{a/w,i,j} \times fr_{catw,i}} \right)}. \quad (21)$$

Для расчетов переноса за счет адвекции определяются скорости массопереноса через границу раздела фаз i -го химического вещества из атмосферы

в гидросферу в j -ой ячейки $v_{a \rightarrow w,i,j}$ и из гидросферы в атмосферу $v_{w \rightarrow a,i,j}$ по формулам (22,23):

$$v_{a \rightarrow w,i,j} = (0,003 + 0,002 \times W_{s_j}) \times \frac{0,018^{0,035}}{MW_i}, \quad (22)$$

$$v_{w \rightarrow a,i,j} = (4 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-7} \times W_{s_j}^2) \times \frac{0,032^{0,25}}{MW_i}, \quad (23)$$

где: W_{s_j} – скорость ветра (м/с) j -ой ячейки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступна на сайте <http://apps.ecmwf.int/datasets/>; MV_i – молярная масса i -го химического вещества.

Скорость абсорбции i -го химического вещества в j -ой ячейке $v_{a \rightarrow w,i,j}^{abs}$ определяется по формуле (24):

$$v_{a \rightarrow w,i,j}^{abs} = fr_{gas,i,j} \left(\frac{v_{a \rightarrow w,i,j} \times v_{w \rightarrow a,i,j}}{v_{a \rightarrow w,i,j} \times k_{a/w,i,j} \times fr_{w,i} + v_{w \rightarrow a,i,j}} \right), \quad (24)$$

Скорость удаления i -го химического вещества из гидросферы в атмосферу в j -ой ячейке $v_{w \rightarrow a,i,j}^{volat}$ (м/с) определяется по формуле (25):

$$v_{w \rightarrow a,i,j}^{volat} = fr_{w,i} \times fr_{dis,i} \left(\frac{v_{a \rightarrow w,i,j} \times v_{w \rightarrow a,i,j}}{v_{a \rightarrow w,i,j} \times k_{a/w,i,j} \times fr_{w,i} + v_{w \rightarrow a,i,j}} \right), \quad (25)$$

Коэффициенты распределения i -го химического вещества между почвой и гидросферой $k_{s/w,i}$ и между донными отложениями и гидросферой $k_{sed/w,i}$ при условии что массовая доля органического углерода присутствующего в виде взвеси в воде в расчетах принимается равной 0,1, а массовая доля органического углерода в донных осадка и почве равной 0,02, определяются по формулам 26 и 27:

$$k_{s/w,i} = 0,46 \times (fr_{s,i} \times k_{d,i} + (1 - fr_{s,i}) \times k_{dd,i}), \quad (26)$$

$$k_{sed/w,i} = 0,8 + 0,43 \times k_{s/w,i}. \quad (27)$$

Скорость связывания химических веществ в донных отложениях j -ой ячейки $v_{sed,j}^{burial}$ (м/с) в данных расчетах принимается равной скорости образования осадка на дне водоемов $v_{sed,j}^{acc}$ (м/с) в j -ой ячейки [25], которая в свою очередь, при условии, что скорость эрозии сельскохозяйственных и природных почв принимается равной 0,3 мм/год или $9,51 \times 10^{-13}$ м/с, а объемные доли твердых частиц в этих почвах 0,6 [25]; скорость автохтонного производства взвешенных веществ в пресной воде принимается равной 85,74 кг/с [1], концентрация суспензии в воде – равной 0,015 кг/м³, объемная доля твердых частиц в данных отложениях – равной 0,2 [26], рассчитывается по соотношению (формула 28):

$$v_{sed,j}^{burial} = v_{sed,j}^{acc} = \frac{2,86 \times 10^{-12} \times (fr_{ns,j}^A + fr_{as,j}^A) \times A_j + 0,2 - 2,3 \times 10^{-3} \times Q_j}{A_j \times fr_{w,j}^A}, \quad (28)$$

где: $fr_{ns,j}^A$ – доля природных почв в j -ой ячейке (в данном модели берется равной доли сельскохозяйственных почв в соответствующем регионе); $fr_{as,j}^A$ – доля сельскохозяйственных почв в j -ой ячейке (в данном модели берется равной доли сельскохозяйственных почв в соответствующем регионе); Q_j масса перемещающейся из j -ой ячейки воды за год (м³/год) (данные по сред-

ним многолетним значениям Q_j для j -ой ячейки сетки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступны на сайте <http://wwdrii.sr.unh.edu/download.html>).

Скорость образования донных отложений в j -ой ячейки $v_{sed,j}$ (м/с) составляет:

$$v_{sed,j} = \begin{cases} 2,89 \times 10^{-5} \text{ м/с при } v_{sed,j}^{acc} < 2 \times 10^{-10} \text{ м/с} \\ v_{sed,j}^{acc} \text{ при } v_{sed,j}^{acc} \geq 2 \times 10^{-10} \text{ м/с} \end{cases}, \quad (29)$$

Скорость адсорбции i -го химического вещества в донных отложениях $v_{w \rightarrow sed,i}^{ads}$ при условии, что скорость массопереноса через границу раздвела фаз донные отложения/вода из донных отложений составляет $2,778 \times 10^{-8}$ м/с, а из воды составляет $2,778 \times 10^{-6}$ м/с, определяется по соотношению:

$$v_{w \rightarrow sed,i}^{ads} = fr_{dis,i} \times 2,75 \times 10^{-8}. \quad (30)$$

Скорость накопления i -го химического вещества в донных отложениях $v_{w \rightarrow sed,i}^{sed}$, при условии, что объемная доля твердой фракции в отложениях составляет 0,2, концентрация суспензии в воде – равной $0,015 \text{ кг/м}^3$, определяется по соотношению:

$$v_{w \rightarrow sed,i}^{sed} = 8,463 \times 10^{-7} \times fr_{dis,i} \times k_{susp,w,i}, \quad (31)$$

Скорость перехода i -го химического вещества из донных осадков в воду за счет десорбции $v_{sed \rightarrow w,i}^{des}$ (м/с) определяется по соотношению (формула (32)):

$$v_{sed \rightarrow w,i}^{des} = \frac{2,56 \times 10^{-8}}{0,8 + k_{sed,w,i}}. \quad (32)$$

Скорость осаждения твердых частиц i -го химического вещества в воде за счет ресуспензии в j -ой ячейке равна $v_{sed \rightarrow w,j}^{res}$, при условии, что объемная доля твердой фракции в отложениях составляет 0,2, определяется по соотношению:

$$v_{sed \rightarrow w,j}^{res} = v_{sed,j} - v_{sed,j}^{acc}. \quad (33)$$

На Рис. 3 представлена блок-схема части алгоритма, при выполнении которой расчет параметров производится в основном с использованием данных, содержащихся в различных типах карт и соответственно для проведения этого блока расчетов, необходимо использовать геоинформационные системы, в качестве которой авторами предполагается использовать геоинформационную систему с открытым кодом QGIS (см. <http://qgis.org>).

На блок-схеме, представленной на Рис. 3, рассчитываемые параметры зависящие только от свойств химического вещества имеют один индекс i , параметры зависящие только от свойств окружающей среды – параметров ячейки – индекс j , если около параметра присутствуют и индекс i и индекс j , то этот параметр использует как данные карт, так и данные о свойствах веществ. Подобное деление может быть оправдано, так как параметры зависящие только от свойств веществ могут рассчитываться без использования ГИС, параметры зависящие исключительно от свойств среды, могут быть рассчитаны только один раз и сохранены в виде соответствующих карт для дальнейших расчетов.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ МИГРАЦИИ И ПЕРЕНОСА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОСФЕРЕ

Коэффициент миграции i -го химического вещества из атмосферы в гидросферу в i -ой ячейке $k_{a \rightarrow w,i,j}^{migr}$ определяется по уравнению (19), при условии, что высота атмосферы в расчетах принимается равной 1 км [25]:

$$k_{a \rightarrow w,i,j}^{migr} = \left(k_i^{dep} + \frac{v_{a \rightarrow w,i,j}^{abs}}{1000} \right) \times fr_{w,j}^A, \quad (34)$$

где: k_i^{dep} средняя скорость осаждения i -го химического вещества в атмосферном воздухе (1/с), при проведении подобных расчетов зависит только от свойств самого вещества и берется как стандартная справочная величина или считается по стандартной модели USEtox, предложенной UNEP-СЕТАК [15,25].

Коэффициент миграции i -го химического вещества из почвы в воду в i -ой ячейке $k_{s \rightarrow w,i,j}^{migr}$ при условии, что глубина почвы принимается 0,1 м, а скорость эрозии сельскохозяйственных и природных почв – равной $0,3 \text{ мм/год}$ или $9,51 \times 10^{-13} \text{ м/с}$ [27], определяется по уравнению:

$$k_{s \rightarrow w,i,j}^{migr} = 8,64 \times 10^5 \times \left(\frac{0,25 \times Rain_j + k_{s/w,i} \times 9,51 \times 10^{-13}}{k_{s/w,i}} \right), \quad (35)$$

где: $Rain_j$ среднегодовое количество осадков (мм/год), для j -ой ячейки, данные для сетки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступны на сайте Университета Нью-Гемпшира <http://wwdrii.sr.unh.edu> [1].

Константа миграции i -го химического вещества из гидросферы в атмосферу в j -ой ячейке $k_{w \rightarrow a,i,j}^{migr}$ оценивается по уравнению [25]:

$$k_{w \rightarrow a,i,j}^{migr} = \frac{v_{w \rightarrow a,i,j}^{volat}}{fr_{w,j}^A \times A_j}, \quad (36)$$

Константа миграции j -го химического вещества из воды в донные отложения $k_{w \rightarrow sed,i,j}^{migr}$, при условии, что содержание воды и твердых веществ в донных осадках по умолчанию принимаются равными 0,8 и 0,2, соответственно [2], а толщина донных отложений принимается равной 3 см, оценивается по уравнению [25]:

$$k_{w \rightarrow sed,i,j}^{migr} = \left(\frac{v_{w \rightarrow sed,i}^{ads} + v_{w \rightarrow sed,i}^{sed}}{D_j^{total}} \right) - \frac{\left(\frac{v_{w \rightarrow sed,i}^{ads} + v_{w \rightarrow sed,i}^{sed}}{D_j^{total}} \right) \left(\frac{v_{sed \rightarrow w,j}^{res} + v_{sed \rightarrow w,i}^{des}}{0,03} \right)}{\left(\frac{v_{sed \rightarrow w,j}^{res} + v_{sed \rightarrow w,i}^{des} + v_{sed,j}^{burial}}{0,03} + k_{sed,i}^{deg} \right)}, \quad (37)$$

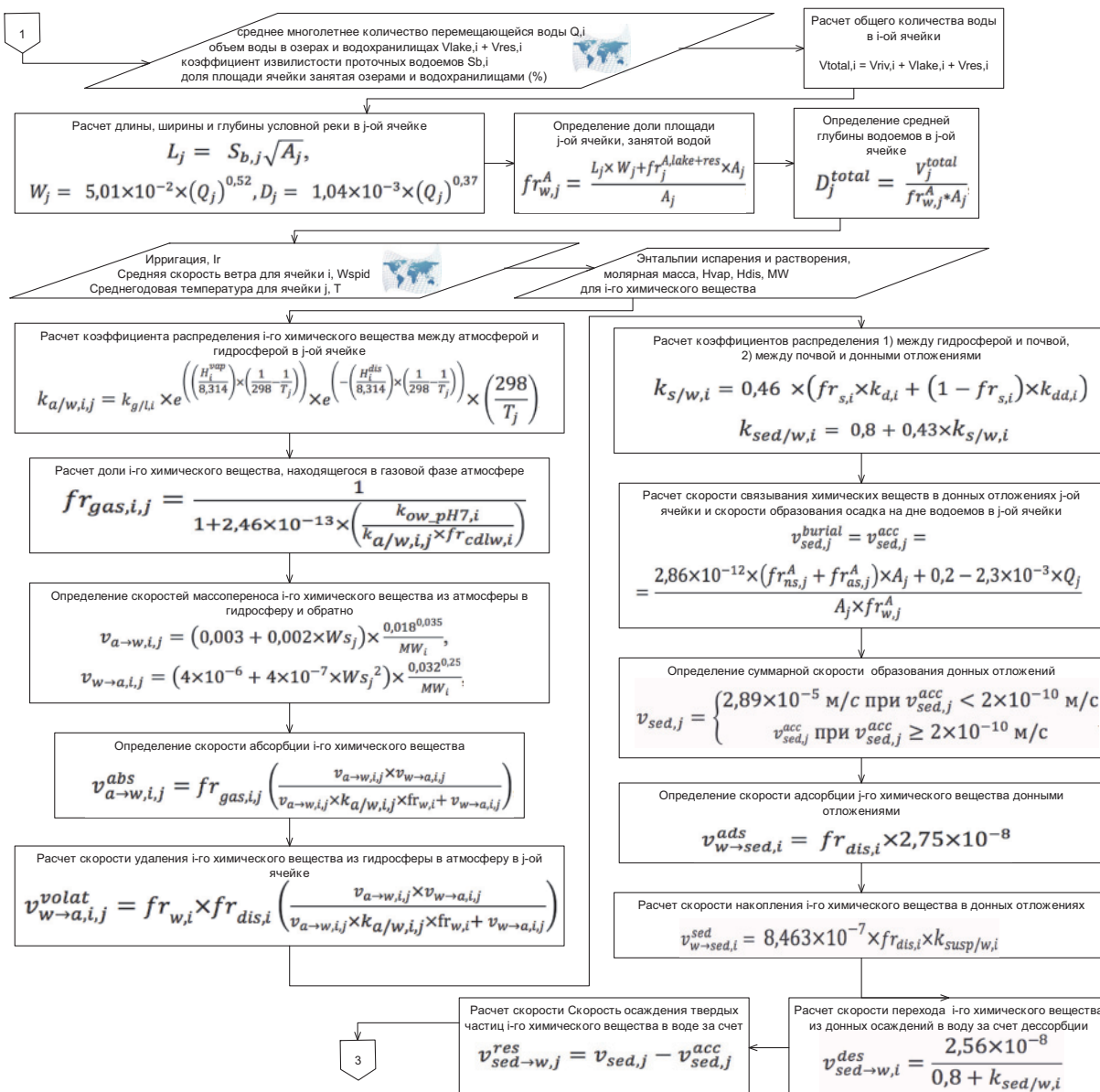


Рис. 3. Блок-схема части алгоритма, при выполнении которой расчет параметров производится, в основном, с использованием данных, содержащихся в различных типах карт

где: $k_{sed,i}^{deg}$ константа скорости деградации i -го химического вещества при проведении подобных расчетах зависит только от свойств самого вещества и берется как стандартная справочная величина или считается по стандартной модели USEtox, предложенной UNEP-СЕТАК [15,25].

Коэффициент характеризующий поступление веществ из объектов гидросферы в почву за счет водопотребления в j -ой ячейке $k_{w,j}^{use}$ при условии, что глубина почвы принимается 0,1 м, определяется по уравнению:

$$k_{w,j}^{use} = 0,8 \times \left(\frac{I_r}{V_j^{total} \times A_j}\right), \quad (38)$$

где: I_r ирригация в i -ой ячейке ($m^3/год$), для i -ой ячейки, данные для сетки $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ доступны на сайте Университета Нью-Гемпшира <http://wwdrii.sr.unh.edu> [3].

Учет переноса химического вещества из j -ой ячейки в $j+1$ -ю ячейку оценивается как отношение перемещающейся из j -ой ячейки воды Q_j ($m^3/год$) к общему объему воды, имеющемуся в ячейке V_j^{total} (m^3). Процессы осаждения вещества мы не учитываем в данном коэффициенте, так как они учитываются в коэффициентах описывающих миграцию вещества в донные осадения. Таким образом, $k_{i,j \rightarrow j+1}^{transb}$ вычисляется по уравнению (формула 39):

$$k_{i,j \rightarrow j+1}^{transb} = \frac{Q_j}{V_j^{total}} = \frac{Q_j}{(V_j^{lake} + V_j^{res} + V_j^{riv})}, \quad (39)$$

Константа скорости деградации i -го химического вещества k_i^{deg} при проведении подобных расчетах зависит только от свойств самого вещества и берется как стандартная справочная

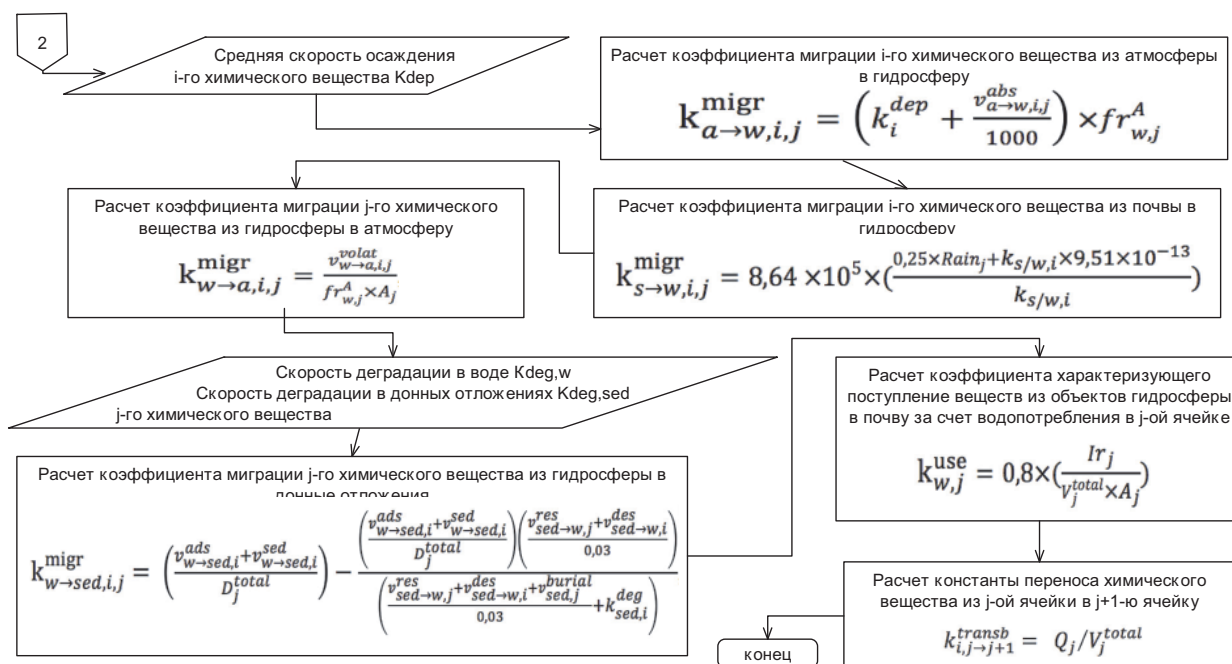


Рис. 4. Блок-схема завершающей части алгоритма расчета констант скоростей переноса химических веществ в гидросфере

величина или считается по стандартной модели USEtox, предложенной UNEP-SETAC [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами был разработан алгоритм в основе которого лежит модификация модели USEtox, предложенной UNEP-SETAC, по расчету концентраций химических веществ в объектах окружающей среды с учетом жизненного цикла. Разработанный алгоритм позволяет при глобальных оценках на уровне мира, отдельной страны или региона учесть пространственную дифференциацию времени пребывания вещества в подсистемах окружающей среды, в части учета его переноса с водными массами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rosenbaum R.K., Margni M., Joliet O. A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts // Environment International. 2007. Volume 33. С. 624–634.
- Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Эколого-экономическая оценка воздействия металлургического комбината на природную среду полярного региона // Север и рынок: формирование экономического порядка: научно-информационный журнал. 2014. № 3. С. 114–118.
- ГОСТ Р ИСО 14040-2010. Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура. М.: Стандартинформ, 2010. 23 с.
- Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (2.1.9. Состояние здоровья населения в связи с состоянием окружающей природной среды и условиями проживания населения). Москва, 2004.
- The state of multimedia mass-balance modeling in environmental science and decision-making / MacLeod M., Scheringer M., McKone T.E., Hungerbühler K. Environ // Environmental Science & Technology. 2010. Volume 44 (22). P. 8360–8364.
- Bjørn A., Diamond M., Birkved M., Hauschild M.Z. Chemical footprint method for improved communication of freshwater ecotoxicity impacts in the context of ecological limits // Environmental Science & Technology. Nov 18. 2014. Volume 48(22), P. 13253-13262.
- M.C. Zijp, L. Posthuma, Dik van de Meent. Definition and Applications of a Versatile Chemical Pollution Footprint Methodology // Environmental Science & Technology. 2014. Volume 48. P.10588-10597.
- McKone T.E. Ecological toxicity potentials (ETPs) for substances released to air and surface waters. Berkeley, CA: Environmental Health Sciences Division, School of Public Health, University of California, 2001
- McKone T.E., Bodnar A. CalTOX 4.0. Technical Support Document, vol. 2. Berkeley, CA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.
- McKone T.E., Bennett D., Maddalena R. CalTOX 4.0 Technical Support Document, vol. 1. Berkeley, CA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.
- Brandes L.J., Den H.H., Van dM.D. SimpleBox 2.0: A Nested Multimedia Fate Model for Evaluating the Environmental Fate of Chemicals. Bilthoven, the Netherlands: RIVM report National Institute of Public Health and the Environment, 1996.
- BETR North America: a regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America / MacLeod M., Woodfine D.G, Mackay D., McKone T.E., Bennett D.H., Maddalena R. // Environmental Science & Technology. 2001. Volume 8. P.56–63.
- Multimedia fate and human intake modeling: spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe / Pennington D.W, Margni M., Ammann C., Joliet O. // Environmental Science & Technology. 2005. Volume 39. P.1119–1128.
- USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model:

- recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment / *Rosenbaum R. K., Bachmann T. M., Gold L. S., Huijbregts M. A. J., Jolliet O., Juraske R., Koehler A., Larsen H. F., MacLeod M., Margni M., McKone T. E., Payet J., Schuhmacher M., Van de Meent D., Hauschild M. Z.* // *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2008, no13 (7), P. 532–546. DOI 10.1007/s11367-008-0038-4.
15. Potting J, Hauschild M.Z. Spatial differentiation in life cycle impact assessment—a decade of method development to increase the environmental realism of LCIA // *Int J Life Cycle Assess.* 2006. Volume 11. P. 11–13.
16. Potting J, Blok K. Spatial aspects of life-cycle impact assessment. In: Udo de Haes HA, Jensen AA, Klöpffer W, Lindfors L-G (eds) *Integrating impact assessment into LCA* // *Society of Environmental Toxicology & Chemistry*. 1994. Brussels, P. 91–98.
17. Potting J, Blok K. / Life-cycle assessment of four types of floor covering // *J Cleaner Prod.* 1995. Volume 3(4). P. 201–213.
18. Site-dependent life-cycle impact assessment of acidification / Potting J, Schöpp W, Blok K, Hauschild MZ // (1998). *J Indust Ecol.* 1998. Volume 2(2). P. 63–87.
19. Huijbregts MAJ, Seppälä J. Towards region-specific, European fate factors for airborne nitrogen compounds causing aquatic eutrophication // *Int J Life Cycle Assess.* 2000. Volume 5(2). P. 65–67
20. Spatially explicit fate factors of phosphorous emissions to freshwater at the global scale / Helmes, R.J.K.; Huijbregts, M.A.J.; Henderson, A.D.; Jolliet, O. // *Int. J Life Cycle Assess.* 2012. Volume 17, P. 646–654.
21. Estimation of the phosphorous loading with consideration for the planetary boundaries (for the Russian Federation as an example / *Tarasova N.P., Makarova A.S., Vasileva E.G., Savelova D.D.* // *Pure and Applied Chemistry*. Jan 2017. Volume 38, Issue 6, P. 8 – 11.
22. Geomorphometric attributes of the global system of rivers at 30-minute spatial resolution (STN-30) / *Vörösmarty CJ, Fekete BM, Meybeck M, Lammers R.* // *J Hydrol.* 2000a. Volume 237. P. 17–39.
23. Fekete B.M., Vorosmarty C.J. and Grabs W. High-resolution fields of global runoff combining observed river discharge and simulated water balances // *Global Biogeochem.* 2002. Volume 16(3). P. 15-1-15-10.
24. Tarasova N.P., Makarova A.S. Assessment of the planetary boundaries // *Russian Chemical Bulletin*, International Edition. 2016. Volume 65 (5). P. 1-12.
25. USEtox® 2.0 Documentation (Version 1) / *Fantke, P. (Ed.), Bijster, M., Guignard, C., Hauschild, M., Huijbregts, M., Jolliet, O., Kounina, A., Magaud, V., Margni, M., McKone, T.E., Posthuma, L., Rosenbaum, R.K., van de Meent, D., van Zelm R.* // 2015. <http://usetox.org>.
26. Asselman NEM 1997: Suspended sediment in the river Rhine: The impact of climate change on erosion, transport, and deposition. Doctoral thesis Thesis, Utrecht University, Utrecht, 257 p.
27. New method for calculating comparative toxicity potential of cationic metals in freshwater: Application to copper, nickel, and zinc / *Gandhi N, Diamond ML, van de Meent D, Huijbregts MAJ, Peijnenburg WJGM, Guinée J.* // *Environmental Science and Technology*. 2010. Volume 44. P. 5195-5201.
28. Global system of rivers: its role in organizing continental land mass and defining land-to-ocean linkages / *Vörösmarty C.J., Fekete B.M., Meybeck M., Lammers R.* // *Global Biogeochem Cycles*. 2000b. Volume 14. P. 599–621.
29. *Miller Z.F., Pavelsky T.M., Allen G.H.* Quantifying river form variations in the Mississippi Basin using remotely sensed imagery // *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2014. № 18. P. 4883–4895. DOI: 10.5194/hess-18-4883-2014.
30. Relationship between river size and nutrient removal / *Wollheim W.M., Vörösmarty C.J., Peterson B.J., Seitzinger S.P., Hopkinson C.S.* // *Geophysical Research Letters*. 2006. Volume 33. P. L06410
31. Implementation of Depthdependent Soil Concentrations in Multimedia Mass Balance Models / *Hollander A., Hessel L., de Voogt P., van de Meent D.* // (2004). SAR and QSAR in Environmental Research. 2004. Volume 15. P. 457-468.
32. Сайт Университета Нью-Гемпшира. World Water Development Report II. Indicators for World Water Assessment Programme. URL: <http://wwdrii.sr.unh.edu/index.html> (дата обращения 14.04.2017).
33. *Paterson S., Mackay D.* Interpreting chemical partitioning in soil-plant-air systems with a fugacity model. In: *Trapp S, McFarlane JC (Editors), Plant Contamination*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, U.S., 1995. P. 191-214.
34. Сайт Университета Нью-Гемпшира. World Water Development Report II. Indicators for World Water Assessment Programme. URL: <http://wwdrii.sr.unh.edu/index.html> (дата обращения 14.04.2017).

THE ALGORITHM OF CONSTANTS OF TRANSMISSION RATES OF CHEMICALS IN THE HYDROSPHERE, WITH THE USE OF GEOINFORMATION SYSTEMS

© 2017 A.S. Makarova, E.G. Vasilyeva

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

The algorithm for calculating the rate constants of chemical transfers in the hydrosphere is described, using geoinformation system, which allow for spatial differentiation in this subsystem, in calculating the chemical load. In assessing the transfer of chemicals, multifactor dependencies were taken into account, including the properties of chemicals, transport conditions in various environmental subsystems and geographic features of territories, etc. The algorithm was designed taking into account the use of two large data groups: global databases containing the necessary data for the entire globe with a cell pitch of $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ and data obtained using empirical dependencies. The developed algorithm allows us to take into account the spatial differentiation of the residence time of the substance in the environmental subsystems when compiling global estimates at the level of the world, those of a particular country or a region.

Keywords: transfer rate constants, chemical substances, chemical loading, chemical trace, environment.

Anna Makarova, Candidate of Technics, Associate Professor at the UNESCO Chair «Green Chemistry for Sustainable Development». E-mail: Annmakarova@mail.ru
Eugene Vasilyeva, Head of the Laboratory of the UNESCO Chair «Green Chemistry for Sustainable Development». E-mail: evgeniavasileva@inbox.ru