

УДК 504.45:556

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2018-4-23-20>

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕНЕСЕННЯ МАРГАНЦЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ПРИКЛАДІ РІЧОК ХОМОРА І СЛУЧ

Гребенюк Т.В., Науменко Д.П., Бронницький В.О.
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
вул. Борщагівська, 115, 03056, м. Київ
t.hrebeniuk07@gmail.com
dasha.nmnk@gmail.com
vadim.bronytskyu@gmail.com

У статті розглянуто одновимірну математичну модель трансформації й перенесення забруднюючих речовин у водному середовищі на прикладі р. Хомора Хмельницької області, що дало змогу виконати прогнозування поширення марганцю у водному середовищі. Проаналізовано особливості зв'язування іонів марганцю з тиоловими сполуками в живих організмах і їх біологічну дію. *Ключові слова:* моделювання, самоочищення, гранично допустима концентрація, турбулентна дифузія, метод різницевої апроксимації, марганець.

Математическое моделирование переноса марганца в водной среде на примере реки Хомора и Случ. Гребенюк Т.В., Науменко Д.П., Бронницький В.О. В статье рассмотрена одномерная математическая модель трансформации и переноса загрязняющих веществ в водной среде на примере р. Хомора Хмельницкой области, что позволило выполнить прогнозирование распространения марганца в водной среде. Проанализированы особенности связывания ионов марганца с тиоловыми соединениями в живых организмах и их биологическое действие. *Ключевые слова:* моделирование, самоочистка, предельно допустимая концентрация, турбулентная диффузия, метод разностной аппроксимации, марганец.

Mathematical modeling of the transfer of manganese in the water environment by the case of river Khomor and Sluch. Hrebeniuk T., Naumenko D., Bronytskyi V. One-dimensional mathematical model of transformation and transfer of pollutants in an aqueous environment is considered on the example of the Khomor River of the Khmelnytsky region, which allowed to carry out the forecasting of the distribution of manganese in the aquatic environment. The peculiarities of binding of manganese ions with thiol compounds in living organisms and their biological effects are analyzed. *Key words:* modeling, self-purification, maximum permissible concentration, turbulent diffusion, method of difference approximation, manganese.

Постановка проблеми. Унаслідок роботи целюлозно-паперових підприємств загострюється екологічна ситуація, зумовлена хімічним забрудненням стічними водами природних водойм, у які відбувається скид. Неповні або відсутні певні ступені очищення вод перед скиданням у природні водойми провокують потрапляння в них хімічних небезпечних речовин.

Для прогнозування якості води річок, у які відбувається скид стічних вод, використовують низку методів, за допомогою яких можна запобігти зниженню якості води й передбачити розміри забруднених територій.

Актуальність дослідження зумовлена потребою людства в чистій прісній воді, адже якість питної води тепер є чи не найбільшою екологічною проблемою.

У статті розглянуто вміст у стічних водах такого металу, як марганець (II), який вважається «від-

носно» нетоксичним. Але його здатність легко змінювати ступінь окиснення й широкий спектр коливань вмісту в прісних водоймах викликає інтерес до вивчення його дії на гідробіонтів. Досліджено, що марганець спричиняє токсичну дію на ссавців, це пов'язано зі специфічним його впливом на тіоли, що є похідними вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів гідрогену заміщені меркаптогрупою -SH (тіольною, сульфгідрильною). Тіоли, в яких меркаптогрупа сполучена з аліфатичним радикалом, називають тіоспиртами, з ароматичним – тіофенолами [1].

Для виявлення універсальних і видових характеристик тиолових сполук організму за дії іонів важких металів постає інтерес розглянути їх вплив на представників, що належать до одного біотопу, але різних за екологічними вимогами. Значення обраних для дослідження видів визначається тим, що короп є промисловою рибою, а беззубка лебедина – одним

із найпоширеніших на території України видів прісноводних двостулкових моллюсків, які можуть ефективно концентрувати метали – забруднювачі.

Прісноводні тварини мають здатність зв'язувати надлишок марганцю за широкого діапазону його концентрації у воді узгоджено зі значною активацією антиоксидантних факторів організму. Надлишок металів у тканинах не акумулюється металотіонеїнами й викликає найзначніші ознаки токсичності.

У печінці коропа за дії всіх доз іонів марганцю його вміст у термостабільних компонентах істотно зростає, причому це відбувається навіть за умови його зменшення в тканині. Специфічною ознакою дії марганцю на тіоли в коропа є значне збільшення вмісту білкових тіолів за незмінного вмісту небілкових тіолів. Вплив марганцю на антиоксидантно-прооксидантну систему (далі – АПС) у печінці коропа має антиоксидантну спрямованість, що відповідає найвищому вмісту вільної форми марганцю в тканині.

У беззубки дія іонів марганцю викликає істотні зміни показників АПС, хоча загалом зміни показників АПС у тканинах беззубки збалансовані.

Марганець виявляє схильність до акумуляції в низькомолекулярних сполуках в обох організмів. Однак тоді як у коропа він у великому діапазоні доз акумулюється в металотіонеїни й активує антистресові системи організму, то в беззубки він накопичується в небілковому розчині та пригнічує антиоксидантний захист [2].

Важливим науковим і практичним завданням є дослідження впливу марганцю на флору і фауну річок Хомора і Случ за допомогою даних прогнозування розповсюдження забруднюючих речовин за течією.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У науковій літературі питання Понінківської картонно-паперової фабрики – «Україна» (далі – ПКПФ-Україна) та її вплив на річки Хомора і Случ розглядається лише як загальний вплив таких підприємств на водні об'єкти [3].

Аналіз попередніх публікацій виявив, що екологічний стан річок Хомора і Случ недостатньо вивчено, а саме вплив паперової фабрики на водне середовище.

Розглянуто перенесення марганцю по водотоку річок Хомора і Случ, що дає можливість зробити прогнозування масштабів їх забруднення на певні відстані від місця скидання стічних вод.

Метою статті є внесення пропозиції щодо використання одновимірної моделі трансформації й перенесення забруднюючих речовин на прикладі річки Хомора.

Виклад основного матеріалу. У воді річки Хомора під час аварійних скидів потрапляють забруднюючі речовини з ПКПФ-Україна. Щоб передбачити розміри забруднення водної екосистеми розглянуто математичну модель трансформації й перенесення [4].

За умови поширення забруднювальних речовин у річках (одновимірний випадок) рівняння в частинних похідних має такий вигляд:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \lambda(t, x)U - V \frac{\partial U}{\partial x} + f(t, x) + \eta(t, x), \quad (1)$$

де $\eta(t, x)$ – випадкова величина, для якої

$$E\eta(t, x)\eta(\tau, s) = Q(t, x, s)\delta(\tau - t); \\ E\eta(t, x) = 0 \quad (2)$$

з крайовими умовами:

$$U(t, x_0) = \xi x_0(t); \\ U(t, x_N) = \xi x_N(t). \quad (3)$$

Тут $U = U(t, x)$ – концентрація забруднювальної речовини; $f(t, x)$ – функція потужності джерела викидів, що лежить у початку координат

$$f(t, x) = \begin{cases} g(t) & \text{при } x = 0; \\ 0 & \text{при } x > 0; \end{cases} \quad (4)$$

$V(x, t)$ – швидкість потоку; $\lambda(t, x)$ – величина, що характеризує швидкість розпаду речовини (самоочищення потоку); a – коефіцієнт турбулентної дифузії.

Розіб'ємо відрізок $[x_0 - x_N]$ на N рівних частин точками $x_k = kh_k + x_0$, де $h_x = (x_N - x_0)/N$, і виберемо крок по t , що дорівнює τ . Відомі різні методи побудови різницевої схем вихідного диференціального оператора залежно від структури розв'язання, неперервності або розривності коефіцієнтів, які дають змогу побудувати різницевий аналог у вигляді співвідношення концентрації речовини забруднення у вузлах схеми (шаблону).

Так, якщо припускається гладкість точного розв'язку, можна розкласти в ряд:

$$U_{k,n+1} = U_{k,n} + \tau \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{k,n} + O(\tau^2); \\ U_{k,n+1} = U_{k,n} \pm h_x \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_{k,n} + \frac{1}{2} h_x^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_{k,n} \pm \frac{1}{6} h_x^3 \left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right)_{k,n} \pm O(h_x^4). \quad (5)$$

Замінивши в рівнянні (1) похідні різницями, дістанемо його різницевий аналог:

$$\frac{U_{k,n+1} - U_{k,n}}{\tau} = a \frac{U_{k+1,n} - 2U_{k,n} + U_{k-1,n}}{\Delta x^2} - \\ - V \frac{U_{k+1,n} - U_{k-1,n}}{2\Delta x} + \lambda U_{k,n} + f(x_n, t_n) + \eta(x_n, t_n). \quad (6)$$

Підставляючи формулу (5) у рівняння (6), переконаємося, що вихідне диференціальне рівняння апроксимується з точністю до $O(x^4, \tau^2)$. Крім, умов апроксимації, для збіжності розв'язку задачі (6) до розв'язку задачі, що описується неперервним оператором (1), перевіряється ще умова стійкості різницевої схеми.

Метод різницевої апроксимації дає змогу легко скласти схему першого або другого порядків апрокси-

мації на прямокутній сітці для рівнянь із неперервними (й досить гладкими) коефіцієнтами. Однак цей метод важко або навіть неможливо застосовувати в складних випадках: для рівнянь із розривними коефіцієнтами, для рівнянь високого порядку тощо.

Задача ідентифікації різницевого рівняння (6) – знаходження числових значень (оцінок) коефіцієнтів a , V , λ . Якщо коефіцієнт дифузії a , швидкість перенесення забруднень V ще піддаються оцінці, то $\lambda(t, x)$ – функція, що характеризує розпад забруднень за рахунок механічних і біологічних перетворень, визначається в природних умовах надто складно.

Поставимо задачу, що має на меті запобігання зниженню якості питної води нижче від санітарно-гігієнічних нормативів.

Підприємство ПКПФ-Україна розташоване в точці A (місце випуску стічних вод) (рис. 1). За умови неправильного режиму роботи очисних споруд, коли порушується технологія або режим випуску стічних вод, у районі устя B спостерігається екологічно небезпечна ситуація.

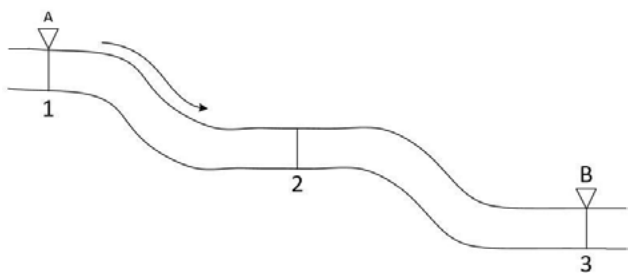


Рис. 1. Схема спостережень і розташування гідрохімічних постів на річці Хомора

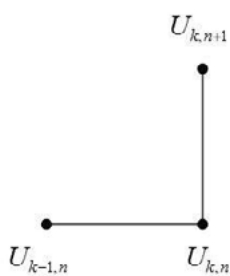


Рис. 2. Розрахункова комірка (шаблон) для побудови моделей

Необхідно скласти систему локального моніторингу, яка б базувалась на мінімально можливому числі гідрохімічних постів спостережень і результатах аналізу гідрохімічної обстановки в річці з використанням математичних моделей.

Тимчасова схема спостережень, яка організовується для збирання даних натуральних спостережень за концентрацією забруднювальних речовин з метою ідентифікації моделей прогнозу, добирається в такий спосіб.

Здійснюється спостереження за скидом стічних вод у точці A безпосередньо на підприємстві (об'єм скиду, час, концентрація стічних вод тощо).

У точці 1 (повного перемішування стічних вод), а також у точках 2, 3 здійснюються синхронні вимірювання концентрацій забруднювальних речовин з інтервалом часу τ . Відстань Δx між точками краще брати постійною (рівномірна межа спостережень). Співвідношення між τ і Δx добирається таким, аби схема була стійкою.

Виходячи з різницевої схеми (6) одновимірного рівняння процесів дифузії, переносу й самоочищення (1), помічаємо, що структуру різницевого оператора можна відшукати у вигляді

$$U_{k,n+1} = a_{-1}U_{k-1,n} + a_0U_{k,n} + a_1U_{k+1,n}, \quad (7)$$

де
$$a_{-1} = \left(\frac{a}{(\Delta x)^2} + \frac{V}{2\Delta x} \right) \tau, \quad (8)$$

$$a_0 = \left(\frac{1}{\tau} - \frac{2a}{(\Delta x)^2} + \lambda \right) \tau; \quad (9)$$

$$a_1 = \left(\frac{a}{(\Delta x)^2} - \frac{V}{2\Delta x} \right) \tau. \quad (10)$$

Якщо швидкість течії на відрізьку $A-B$ вважати постійною, умови самоочищення також ідентичними, то синхронними вимірюваннями в моменти τ , 2τ , 3τ у точках 1–3 концентрацій $U_{k-1,n}^i, U_{k,n}^i, U_{k+1,n}^i$ (рис. 1) дістанемо матрицю спостережень X і вектор вихідної величини Y :

$$X = \begin{bmatrix} U_{k-1,n}^0 & U_{k,n}^0 & U_{k+1,n}^0 \\ U_{k-1,n}^1 & U_{k,n}^1 & U_{k+1,n}^1 \\ \dots & \dots & \dots \\ U_{k-1,n}^{n_1} & U_{k,n}^{n_1} & U_{k+1,n}^{n_1} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} U_{k,n}^1 \\ U_{k,n}^2 \\ \dots \\ U_{k,n}^{n_1+1} \end{bmatrix}, \quad (11)$$

що дає змогу знайти невідомий вектор $\alpha^T = (\alpha_{-1}, \alpha_0, \alpha_1)$ із системи алгебраїчних рівнянь:

$$(X^T X) \alpha = X^T Y. \quad (12)$$

Виходячи з рівнянь (8), (9) і (10) за умови відомих значень α^T , можна визначити фізичні параметри a , V , λ .

Окремо треба ідентифікувати «функцію джерела», тобто залежність концентрації забруднювальних речовин у створі повного перемішування (точка 1):

$$U_{0,n} = b_0 Q + b_1 Q M \quad (13)$$

як функцію викиду стічних вод M за час τ , m^3 ; витрат води в річці Q , m^3/c .

Зауважимо, що схема шаблону (рис. 1) не є оптимальною, коли необхідно мінімізувати число спостережень постійної схеми, оскільки за цих умов спостереження здійснюються в точках $U_{1,n}, U_{2,n}, U_{3,n}$, як у початкових умовах, а також у точці B безпосередньо перед водозабором.

Припускаючи, що перенесення речовини за рахунок дифузії є малим порівняно з перенесенням течією річки, дістанемо рівняння:

$$\frac{dU}{dt} = -V \frac{dU}{dx} + f(x, t) + \lambda(x, t)U. \quad (14)$$

Легко побачити, що тоді можна використати шаблон (рис. 2) і знайти невідомі коефіцієнти рівнянь:

Результати гідрохімічного аналізу поверхневої води в річках Хомора та Случ

Назва створу	Дата відбору	Температура °С	Запах, бал	Прозорість, бал	Розчин. кисень мг/дм ³	рН	ХСК мг/дм ³	БСК-5 мг/дм ³	Залізо мг/дм ³	Марганець мг/дм ³
ГДК за Сан Пін № 4630-88			2	>20	>4	6,5–8,5	15	2,26	0,3	0,1
Створ 1 р. Хомора, ліва притока р. Случ, 7 км від гирла, межа Житомирської та Хмельницької областей	19.04.2016	14	5	19	0,16	7,76	43,97	6,12	0,550	0,441
	26.04.2016	10	5	17	1,44	7,72	48,64	6,16	0,625	0,580
	11.05.2016	17	5	16	0,16	7,68	78,18	9,12	0,725	0,603
Створ 2 р. Хомора, 4 км від гирла, смт Першотравенськ	19.04.2016	15	5	17	1,04	7,29	62,28	8,16	0,850	0,580
	26.04.2016	10	5	15	2,64	7,68	56,32	7,44	0,658	0,650
	11.05.2016	17	5	13	1,04	7,67	80,88	9,44	0,725	0,510

$$U_{k,n+1} = b_0 U_{k,n} + b_1 U_{k-1,n}. \quad (15)$$

Проведемо розрахунковий аналіз для річки Хомора.

За даними гідрохімічного аналізу поверхневої води р. Хомора (таблиця 1), є перевищення ГДК марганцю [6].

Також маємо значення:

$\alpha = 1,4$ – коефіцієнт турбулентної дифузії;

$V(x, t) = 0,75$ дм/с – швидкість потоку;

$\lambda(x, t) = 1$ – величина, що характеризує швидкість розпаду речовини (самоочищення потоку) [5];

$\tau = 1$ год = 3600 с – інтервал часу [6].

Ми маємо значення для точок 1 і 2, знайдемо концентрацію марганцю для точки 3, а так як відстань між точками вимірювання повинна бути однаковою, то $\Delta x = 3$ км = 30000 дм – відстань між точками.

Спочатку знаходимо

$$a_{-1} = \left(\frac{1,4}{(30000)^2} + \frac{0,75}{2 \cdot 30000} \right) \cdot 3600 = 0,045;$$

$$a_0 = \left(\frac{1}{3600} - \frac{2 \cdot 1,4}{(30000)^2} + 1 \right) \cdot 3600 = 0,36;$$

$$a_1 = \left(\frac{1,4}{(30000)^2} - \frac{0,75}{2 \cdot 30000} \right) \cdot 3600 = -0,044.$$

Порівнявши вирази (7) і (15), маємо

$$a_{-1} U_{k-1,n} + a_0 U_{k,n} + a_1 U_{k+1,n} = b_0 U_{k,n} + b_1 U_{k-1,n}$$

$$a_{-1} U_{k+1,n} = b_0 U_{k,n} + b_1 U_{k-1,n} - a_{-1} U_{k-1,n} - a_0 U_{k,n}$$

$$U_{k+1,n} = \frac{b_0 U_{k,n} + b_1 U_{k-1,n} - a_{-1} U_{k-1,n} - a_0 U_{k,n}}{a_1}$$

$$U_{k+1,n} = \frac{0,81 \cdot 0,441 + 0,02 \cdot 0,580 - 0,045 \cdot 0,580 - 0,36 \cdot 0,441}{0,044} = 0,267 \text{ мг/дм}^3.$$

Отже, концентрація марганцю в точці 3 перевищує значення ГДК більше ніж у 2,5 рази за Сан Пін № 4630-88.

Головні висновки. У статті досліджено, що наявність марганцю в стічних водах спричиняє негативні наслідки для флори і фауни водойм, у які відбувається скид стічних вод паперових підприємств. Марганець виявляє схильність до акумуляції в низькомолекулярних сполуках в організмі.

Перспективи використання результатів дослідження. Використовуючи одновимірну математичну модель трансформації й перенесення забруднюючих речовин, установили перевищення ГДК марганцю на відстані 10 км від місця скидання стічних вод більше ніж у 2,5 рази. Доведено необхідність установлення очисного обладнання і прийняття науково обґрунтованих рішень щодо подолання кризової екологічної ситуації в річках Хомора та Случ.

Література

- Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія / за заг. ред. В.П. Черних. Харків, 2008. С. 530.
- Мінеральне живлення тварин / за ред. Г.Т. Кліценка, М.Ф. Кулика, М.В. Косенка, В.Т. Лісовенка. Київ: Світ, 2001. 576 с.
- Науменко Д.П., Гребенюк Т.В. Аналіз впливу целюлозно-паперової промисловості на стан водних об'єктів України. Енергетика. Екологія. Людина. 2018. № 10. С. 308.
- Ковальчук П.І. Моделювання і прогнозування стану навколишнього середовища: навчальний посібник. Київ: Либідь, 2003. 208 с.
- Говорун В.Д., Тимошук О.О. Річки Хмельниччини. Київ, 2010. 78 с.
- Державна екологічна інспекція України. 2018. URL: <https://menr.gov.ua/>.