

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ, РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Шабалин В. В., Рогожина Т. С.

## DETERMINATION OF COMPONENTS, DISSOLVED ORGANIC AND INORGANIC SUBSTANCES IN NATURAL WATERS

Shabalin V. V., Rogozhina T. S.

### Аннотация

**Введение.** Существуют определенные проблемы в обеспечении качественной питьевой водой в крупных городских агломерациях. Причинами такого положения являются ухудшение качества воды, неудовлетворительное состояние и серьезная изношенность объектов инфраструктуры водоснабжения. **Материалы и методы.** Рассматривается состав питьевой воды в системе водоснабжения Санкт-Петербурга на присутствие наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и органических веществ, включающих растворимые белки, белковые компоненты и соли. В настоящей работе оценивали концентрацию и распределение наночастиц и органических примесей в осадке при испарении воды из образца, взятого в форме капли. При этом использовались: методы дегидратации водных капель с образованием твердой фазы и оптического анализа структуры осадка на основе анализа и распознавания изображений (видео- и фоторегистрации микроскопических изображений); математическое моделирование формирования структур осадка и статистический анализ полученных результатов. **Результаты.** Наличие примесей в воде рассматривалось по формированию кольцевых периодических структур в осадках водных растворов. Анализ полученных структур позволил определить состав данной смеси и наличие процентного содержания отдельных фракций по типу структурных элементов и их периодичности. Математическая модель рассмотрела процессы осаждения частиц из раствора. Расчеты проводились на модельных жидкостях и позволили получить зависимости распределений различных растворенных частиц в структуре твердой фазы, а также описать механизм стадийности в осаждении при ее формировании.

**Ключевые слова:** белково-солевые растворы, наночастицы, дегидратация капли на твердой подложке, структура осадка, вейвлет-преобразование изображений, определение периодичности структуры изображений.

### Abstract

**Introduction.** Large urban agglomerations have to deal with issues related to the high-quality drinking water supply. These issues are mainly due to water quality deterioration, poor condition and severe wear of water supply infrastructure facilities. **Materials and methods.** In our study, we analyze the composition of drinking water in the water supply system of St. Petersburg for  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles and organic substances, including soluble proteins, protein components, and salts. For this purpose, we estimated the concentration and distribution of nanoparticles and organic impurities in the sediment formed after water evaporation from a sample in the form of a droplet. During the process, the following methods were used: the method for dehydration of water droplets with the formation of a solid phase, the methods for optical analysis of the sediment structure based on image analysis and recognition (photo and video recording of microscopic images), mathematical modeling of sediment structures' formation, and statistical analysis of the results. **Results.** The presence of impurities in water was determined by the formation of periodic annular ring structures in sediments of aqueous solutions. The analysis of the structures obtained made it possible to determine the composition of the mixture and percentage content of individual fractions by the type of structural elements and their periodicity. We also developed a mathematical model simulating the processes of particle settling out of a solution. The calculations were carried out using model liquids and made it possible to obtain dependencies for the distribution of various dissolved particles in the structure of the solid phase, as well as to describe the staged mechanism in settling during its formation.

**Keywords:** protein-salt solutions, nanoparticles, droplet dehydration on a solid substrate, sediment structure, wavelet image transformation, determination of the image structure periodicity.

### Введение

Внедрение нанотехнологий в очистку питьевой воды — очень перспективная область прикладных исследований. Процесс очистки на основе нанотехнологий включает различные

процессы разделения, каталитического контроля, зондирования и контроля качества, направленные на обеспечение здоровья или защиты окружающей среды, управление водными ресурсами и устойчивое развитие. Основная часть

этих усилий направлена на уменьшение размерности обычных адсорбентов, которые хорошо зарекомендовали себя в течение десятилетий. Разработка искусственно созданных наночастиц может обеспечить повышенную эффективность и устойчивость, если будут решены проблемы, связанные со стоимостью, техническим внедрением и экологической безопасностью.

Проводимые в настоящее время исследования рассматривают технические и экономические условия для потенциального применения неорганических наночастиц в качестве альтернативных адсорбентов тяжелых металлов из питьевой воды, хотя существует косвенный риск для здоровья и окружающей среды, связанный с применением наноразмерных материалов в линии очистки воды. В частности, водорастворимые формы элементов тяжелых металлов, встречающиеся в промышленных районах, являются загрязнителями воды, регулируются законодательством, особенно в отношении их длительного воздействия в результате потребления питьевой воды. Поэтому всякий раз, когда возникают проблемы промышленных загрязнений, метод очистки воды, ориентированный на удаление тяжелых металлов, должен быть включен в качестве дополнительной задачи в обычную последовательность обработки. Эти проблемы принято устранять с помощью подходящих адсорбентов, которые проявляют высокое сродство и селективность по отношению к конкретным тяжелым металлам в результате конфигурации их поверхности.

Существующие правила (СанПин 2.1.4.1074–01<sup>1</sup>) и ГОСТ 2874–82 определяют микробиологический и химический состав воды и регламентируют содержание различных тяжелых металлов, присутствующих в источниках водоснабжения [1]. Тем не менее, часть населения пользуется водой, не соответствующей санитарным нормам [13]. Количественные и качественные методы исследований по фракциям твердых частиц, растворенных в воде, подробно рассматривались в работе [2], представлены основные достоинства и недостатки существующих методов измерения

<sup>1</sup> СанПин 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения» (с изменениями на 2 апреля 2018 года). ГОСТ 2874–82 «Вода питьевая». М.: Изд-во стандартов, 1984. С. 3–5.

размера, состава и концентрации взвесей. Отмечено также, что эти методы недостаточно учитывают взаимодействия с биологическими макромолекулами и пути их проникновения через биологические фильтры.

Хорошим примером самоорганизующейся системы считается высыхающая на твердой горизонтальной плоской поверхности подложки (стеклянной гидрофильной подложке) (так называемый метод клиновидной дегидратации (КД)) капля жидкости, имеющая одну свободную поверхность [19, 21]. В многочисленных экспериментах с высыхающими каплями растворов и суспензий рассматривается многообразие протекающих процессов при дегидратации [26]. Это требует разработки математических моделей осаждения растворенных веществ [8, 11, 15]. Переход жидкости в твердую фазу (ТФ) в процессе дегидратации определяется составом растворенных веществ в жидкости, внешними условиями [12, 17] и материалом подложки. Структура формы осадка ТФ формируется уже в начале испарения [24, 25], что сопровождается пространственным перераспределением растворенных компонент по площади осадка [6, 12].

Исследование растворов наночастиц [2, 3] на сегодняшний день затрудняется отсутствием доступных методик и использованием дорогостоящего оборудования. Но необходимость в таких исследованиях вызвана большим количеством сообщений о токсическом действии наночастиц [1, 4, 16]. Воздействие на легкие, печень, кровь и клетки мозга человека оказывают наночастицы размером от 200 до 100 нм. Процесс попадания наночастиц, размер которых от 300 до 500 нм, может происходить вместе с пищей [18]. Попадание в желудочно-кишечный тракт наночастиц железа размером от 20 до 40 нм нарушает углеводный, липидный и белковый обмены [7, 14] веществ в организме. Наночастицы алюминия размерами от 30 до 500 нм оказывают комбинированное токсическое действие на легочную и кровеносную системы организма [7, 14, 18, 23]. Они попадают в систему водоснабжения из атмосферы (экзогенное распространение), а взвеси соединений железа — при разрушении трубопроводных систем (эндогенное распространение). Наночастицы могут накапливаться, они не распознаются

защитными системами организма и плохо выводятся из организма.

Уже в течение длительного времени проводится много исследований капель, высыхающих на твердых горизонтальных поверхностях, водных растворов с анализом фракций и размеров частиц [3, 26]. Эти исследования дают оценку качеству питьевой воды для населения путем контроля содержания в ней тяжелых металлов, сплавов и их оксидов. Методы, применяемые в этих исследованиях, позволяют определить и частицы с размерами в диапазоне от десятков до сотен нанометров [5, 10].

### Материалы и методы

Для исследования формирования структуры ТФ и распределения компонент раствора по площади осадка использовали модельные жидкости (МЖ), включающие раствор наночастиц (МЖ I и II типов). Движение органических компонент в процессе дегидратации капли белково-солевых растворов (МЖ III и IV типов) [6, 12] позволяет фиксировать формирующиеся потоки и образование осадка.

В качестве МЖ I типа рассматривались водные растворы с частицами кварца  $\text{SiO}_2$  (размером 10–20 нм) и МЖ II типа — оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размером 54–100 нм). Частицы порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  представляли собой мелкие частицы белого цвета. Порошок  $\text{SiO}_2$  — это практически сферические частицы размером от 5 до 200 нм. По данным производителя, доля частиц с размерами 20–40 нм составляет около 7–30 % от общей массы порошка, а с размерами 200 нм — менее 3 %. Частицы порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер частиц 60–100 нм) имеют форму, близкую к сферической. В порошке алюминия присутствовали фракции частиц с размерами 11 нм (мелкие светлые частицы) и более крупные — 2 мкм [9].

Модельные жидкости МЖ III и IV типов представляли собой раствор альбумина в физиологическом растворе  $\text{NaCl}$ . Концентрация альбумина в растворе составляла  $c_A = 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$  и  $1,0$  г/100 мл. МЖ III типа (раствор поваренной соли в концентрациях 0,1, 1, 2, 4 %) и МЖ IV типа (раствор поваренной соли в концентрациях 7, 10, 13 %). Оптимальный диаметр капли, при котором текстура ТФ была наиболее информативной, составил 5,0 мм, контактный угол (КУ)

капли уменьшался в процессе испарения, а контактная линия (КЛ) смещалась к центру капли.

В работе была использована питьевая вода из водопроводной сети г. Санкт-Петербурга (ОАО «Водоканал»).

Мы использовали следующие методы исследований:

- *перевод модельных жидкостей в ТФ* (метод КД); высушивание проводили при температуре 20–25 °С и относительной влажности 65 %, продолжительность периода высыхания (до момента анализа структуры) составляла 1–4 часа [6, 12].

- *телевизионную микроскопию*; исследование проводили на стереомикроскопе Leica MZ12, который имел большую апертуру, апохроматическую зум-систему с плоским полем зрения. Фиксацию изображений и видеозаписи осуществляли с помощью видеокамеры Leica DFC300 FX. Регистрацию и обработку выполняли с помощью программного обеспечения, входящего в комплект видеокамеры [6, 12]. С ее помощью получили изображения 1280×720 пикселей на площади 20,5×11,3 мм<sup>2</sup>;

- *компьютерную обработку и анализ изображений структур ТФ*; этими методами исследовали следующие структурные параметры: целостность контуров ТФ, выраженность центральной солевой зоны, радиальную симметрию трещин и секторов, кольцевые концентрационные структуры. Для анализа изображений использовали программу Image Pro Plus 6.0 фирмы Media Cybernetics. Исходным материалом служили файлы изображений ТФ. С помощью программы Mathematica 11.0 фирмы Wolfram Research с пакетом математической обработки изображений получали статистические данные о распределении компонент МЖ в структурах ТФ [6, 12].

- *математического моделирования транспорта частиц и формирования осадка ТФ*; авторами создана модель, позволяющая количественно оценить форму и размеры отдельных структур ТФ, а также оценить время испарения капли. Исследования процесса высыхания капель МЖ показали наличие двух режимов КД: испарение с фиксированным КУ и с фиксированной границей КЛ капли. Оба режима рассмотрены [6, 12].

### Результаты исследования и обсуждение

Общая текстура осадка ТФ МЖ I типа ( $\text{SiO}_2$ ) значительно отличается от текстуры осадка МЖ

II типа ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 1 и 2). При дегидратации капля на подложке происходит разделение частиц по их размерам, которые формируют отдельные концентрические кольца, а структура краевой зоны формируется поэтапно. При дегидратации частицы транспортируются в область КЛ, которая оставалась неподвижной.

Необходимо отметить влияние диаметра капли МЖ III и МЖ IV на появление краевой зоны и ее ширину (рис. 3) при испарении. Был обнаружен предельный диаметр капли, ниже которого белковая зона не образовывалась. Минимальный диаметр, при котором могли формироваться структуры в осадке ТФ, составил 1,5 мм при  $c_A = 0,10$  г/100 мл.

Исследование периодичности структур осадка ТФ выполнялось путем вэйвлет-преобразования функции профиля интенсивности изображения  $f(r)$  вдоль координаты  $r$ , направленной по радиусу от периферии к центру:

$$I(\lambda, \xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) \varphi_{\lambda, \xi}(r) dr, \quad \varphi_{\lambda, \xi} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \varphi\left(\frac{r-\xi}{\lambda}\right). \quad (1)$$

Параметр  $\lambda$  вэйвлет-преобразования  $I(\lambda, \xi)$  определяет ширину вэйвлета, а параметр  $\xi$  задает положение вэйвлета на оси  $r$ . Функция вэйвлет-преобразования  $I(\lambda, \xi)$  отображает структуру неоднородностей на изображении, имеющих характерный пространственный период  $\lambda$ , на текущей координате  $\xi$  [12].

Профили функции  $I(\lambda, \xi)$  для изображения структуры осадка МЖ III и IV типов показаны на

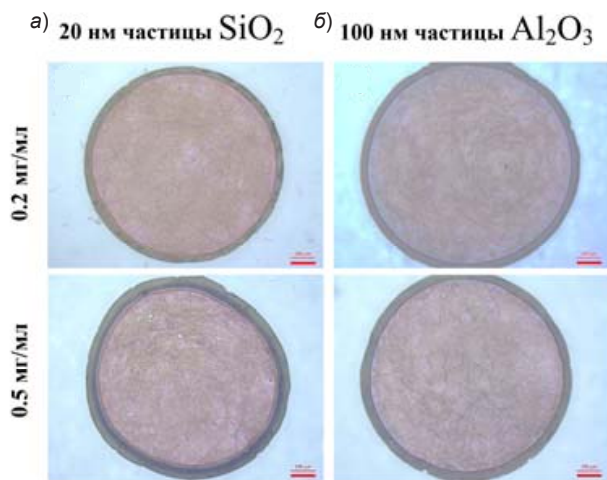


Рис. 1. Текстура осадка ТФ раствор МЖ I и II типов при концентрации: а и б — 0,2 и 0,5 мг/мл

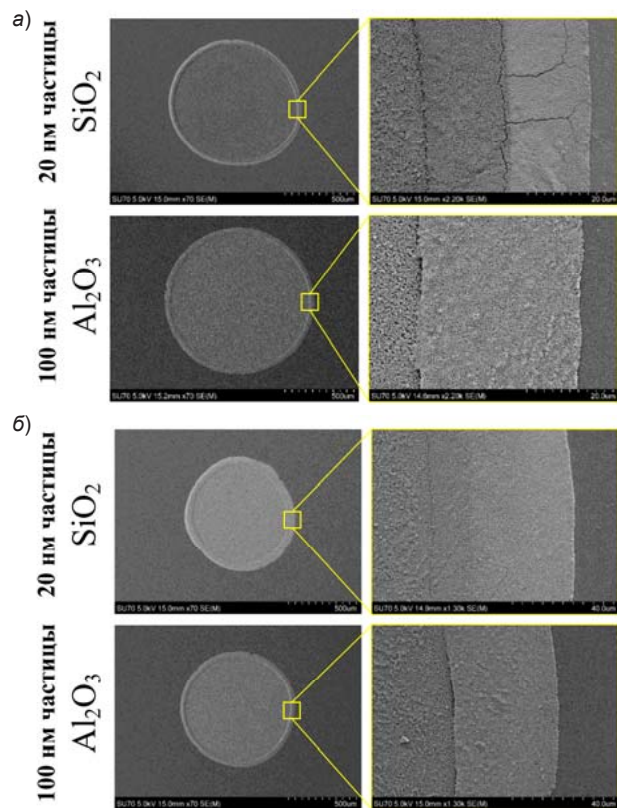


Рис. 2. Тонкая структура текстуры осадка ТФ двух МЖ I и II типов с частицами разных размеров при концентрации: а и б — 0,2 и 0,5 мг/мл; справа от каждого изображения осадка показан увеличенный фрагмент зоны вблизи края

рис. 4. Максимально светлые и темные области соответствуют ее амплитудным значениям. Наиболее четкие периодические экстремумы  $I(\lambda, \xi)$ , выделяются в диапазонах  $\xi = 0-0,03$  см и соответствуют периодическим кольцевым структурам.

Процесс образования кольцевых структур при дегидратации МЖ III и IV типов проходил в две стадии. На первой стадии основной вклад в формирование колец вносит белковая составляющая МЖ, а характер зависимости  $\lambda_n(\xi_n)$  был такой же, как в растворе с чистым белком. На этой стадии концентрации соли в МЖ не хватает для образования кольцевой структуры. Влияние солевой компоненты начинает сказываться при  $\xi_n > 0,15$ . На второй стадии развитие кольцевой системы формируется уже в центральной зоне, включающей преимущественно солевую компоненту.

Вэйвлет-преобразования позволили найти положения экстремумов для масштаба  $\xi_c$  и пространственного периода  $\lambda_c$ . Набор положений экстремумов образует эмпирические зависимости

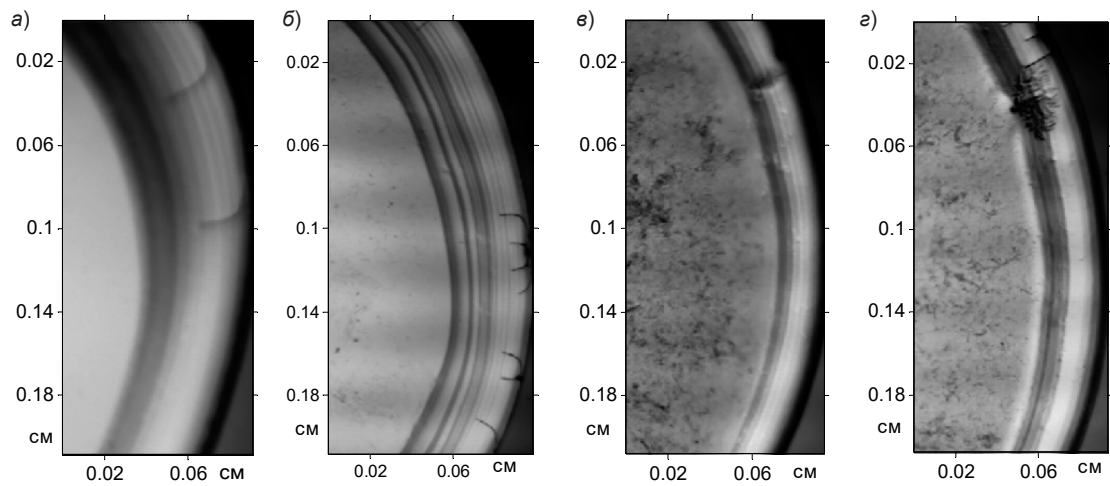


Рис. 3. Фрагменты изображений текстуры осадка ТФ для МЖ III и IV типов; концентрация соли в %: 2 (а), 4 (б), 7 (в), 13 (г) [12]

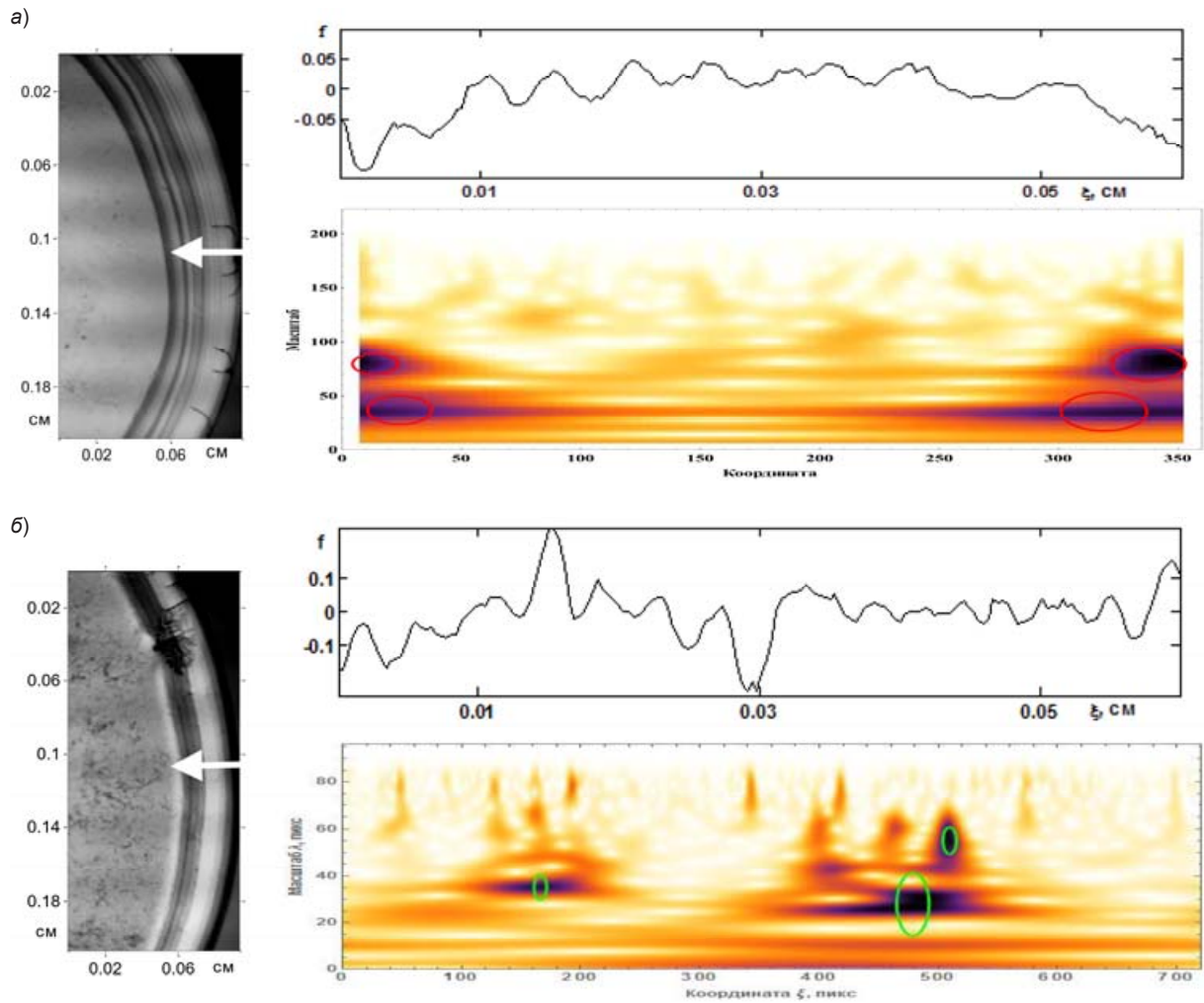


Рис. 4. Профили относительной яркости  $f(r)$  на изображении ТФ в радиальном направлении как функция расстояния  $r$  от края капли к ее центру (показано на рисунке белой стрелкой) и  $I(\lambda, \xi)$  как функция масштаба  $\lambda$  на данной координате  $\xi$ . Концентрации NaCl: а — МЖ III типа (2 %), б — МЖ IV типа (13 %)

ти  $\lambda_n(\xi_n)$  безразмерного периода колец от относительных значений  $\xi_n = \xi / R$  ( $R$  – радиус капли,  $\lambda_m$  – значение первого максимума из набора  $\lambda_c$ ). Виды этих зависимостей в зависимости от концентрации представлены на рис. 5, где для сравнения нанесена аналогичная кривая для чистого белка ( $C = 0\%$ ).

Зависимости  $\lambda_n(\xi_n)$  по форме оказались однотипными и аппроксимируются как

$$\lambda_n = a(\xi_n - b)^{1,5} + d\lambda_n, \quad (2)$$

где постоянные параметры  $d$  и  $b$  меняются в пределах 0,06–0,16; значение крутизны  $a$  нарастает, а смещение  $d$  кольца уменьшается с увеличением начальной концентрации соли. Изменение этих параметров указывает на чувствительность формирования структуры ТФ к изменению концентрации соли в МЖ III и МЖ IV типа.

Проведенные исследования процессов высыхания при КД показали, что в структуре ТФ МЖ III и МЖ IV формируются упорядоченные системы, геометрия которых отражает распределение белковых и солевых компонент.

При дегидратации МЖ I и II типов происходит постепенное уменьшение объема капли и увеличение концентрации растворенных частиц. При достижении определенной концентрации начинается формироваться осадок из частиц, которые были в капле, а остальные частицы уходят вместе с оставшейся водой к центру капли. На краю капли формируется кольцо. Движение

границы КЛ испаряющейся капли происходит в виде отдельных стадий, что показывает система вложенных колец в структуре осадка.

Для растворов с  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  капле разделенные частицы около КЛ (рис. 6) в заключительной стадии испарения капли показало определенное сходство. В области наиболее удаленной от центра капли содержались только наночастицы. Также выделялась область, где накладывались друг на друга микро- и наночастицы, и внутренняя область, состоящая преимущественно только из больших частиц. Взаимодействие сил поверхностного натяжения и сил трения, действующих на частицы, определяло ширину средней области, где происходит наложение наночастиц.

В своих исследованиях мы рассматривали процессы осаждения наночастиц, основанные на модели Ху-Ларсона [20], для понимания механизма осаждения и сборки частиц в области КЛ — характерное время встречи двух соседних частиц вблизи КЛ друг с другом для описания образования структуры колец [22]. Сравнение характерного времени закрепления частиц с общим временем испарения определяет образование структуры колец. Мы реализовали этот подход, чтобы оценить и сравнить закрепление частиц на границе капли и общее время испарения.

В настоящей работе авторы рассмотрели механизм формирования осадка, который учитывает горизонтальный перенос частиц, скорости

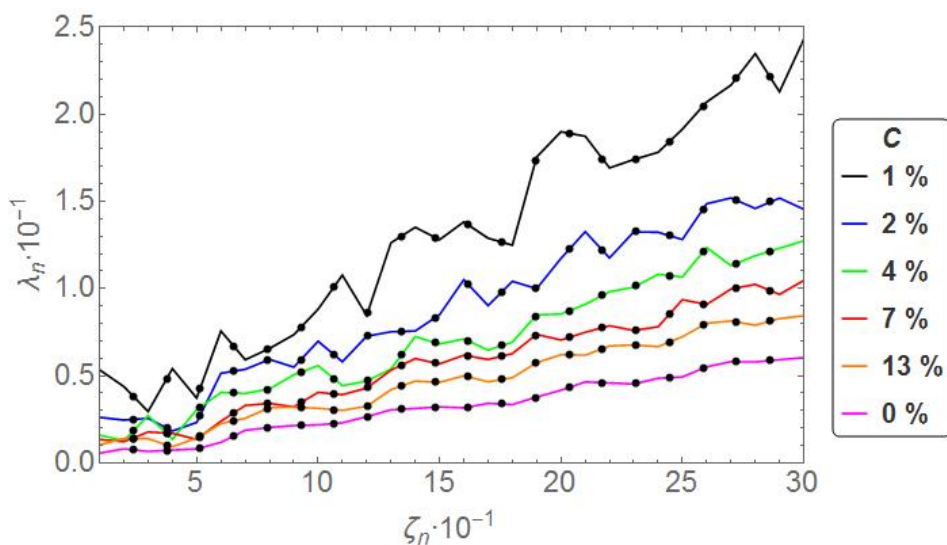


Рис. 5. Зависимости пространственного периода колец  $\lambda_n$  от относительных значений  $\xi_n$  —  $\lambda_n(\xi_n)$  для МЖ III и IV типов. Начальная концентрация соли указана справа

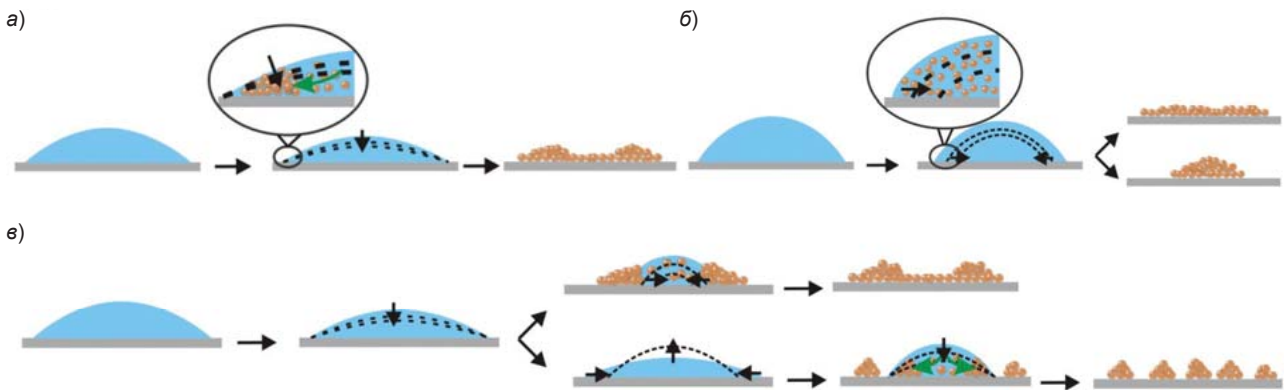


Рис. 6. Схема распределения частиц МЖ I и II типов в осадке по размерам и прикреплению их в различных зонах осадка: а — переменный КУ; б — постоянный КУ; в — смешанный режим, при котором наблюдались периодические структуры

потока частиц, геометрию капли и режимы испарения. Горизонтальный транспорт прекращался по достижении максимальной допустимой объемной концентрации в момент формирования ТФ [12].

Модельные расчеты позволили определить профиль концентрации частиц как функцию  $\varphi(r, t)$  для равномерного (постоянный поток — (3)) и неравномерного (поток зависит от формы профиля капли — (4)) режима испарения в различных областях осадка ТФ. В этой модели мы использовали безразмерные значения  $r/R$  и  $t/t_f$ , где  $0 \leq r/R \leq 1$  и  $0 \leq t/t_f \leq 1$ , а  $t_f$  — время высыхания капли (время, за которое формируется осадок ТФ):

$$\frac{\varphi(r, t)}{\varphi_0} = \frac{(1 - t/t_f)^{-1/2} - (r/R)^2}{1 - (r/R)^2}; \quad (3)$$

$$\frac{\varphi(r, t)}{\varphi_0} = (1 - t/t_f)^{-1/4} \left(1 - (r/R)^2\right)^{-1/2} \times \left\{ 1 - \left[ 1 - \left(1 - (r/R)^2\right)^{3/2} \right] (1 - t/t_f)^{3/4} \right\}^{1/3}. \quad (4)$$

Профили относительной объемной концентрации для МЖ I и II типов (концентрация 0,2 мг/мл) во время испарения показаны на рис. 7.

Когда процесс транспорта частиц останавливался, то формировалась область осадка, ее рост описывается характерным движущимся фронтом осаднения. Это происходило при достижении максимальной концентрации  $\varphi_{\max}$ , которая становится значительно больше, чем транспортная область с постоянной объемной концентрацией  $\varphi_0$ , меньшей  $\varphi_{\max}$ . Для МЖ I типа  $\varphi_{\max}/\varphi_0 =$

$= 5-14$ , а МЖ II типа  $\varphi_{\max}/\varphi_0 = 3-5$ . В своей работе мы связываем допустимую максимальную концентрацию  $\varphi_{\max}$  с размерами частиц в МЖ I и II типов. Мы также считаем, что  $\varphi_{\max}$  зависит от скорости транспорта частиц в потоке, но данную зависимость в нашей модели не учитывали. Эмпирические значения  $\varphi_{\max}$  определялись путем измерения размера и формы кольцевых структур осадка.

#### Заключение

Исследования высыхания МЖ всех типов расширили представление о том, как формируются упорядоченные структуры в осадке ТФ на разных стадиях высыхания капли вплоть до того момента, когда структура осадка приобретает конечную форму.

В процессе формирования краевой зоны имелись отличия для двух режимов высыхания капли — с фиксированным контактным углом капли и фиксированным положением края капли на подложке (с переменным контактным углом капли).

Особенность при высыхании МЖ III и IV типов состояла в том, что размеры периодических кольцевых структуры в осадке ТФ определялись составом и режимами высыхания. При формировании осадка ТФ в МЖ, содержащих микро- и наночастицы  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , происходило их разделение — более мелкие вытеснялись на периферию осадка и образовывали краевую зону, а более крупные преимущественно оседали в центральной зоне. Формирование структуры осадка ТФ растворов МЖ микро- и наночастиц при высыхании происходит скачкообразно, по

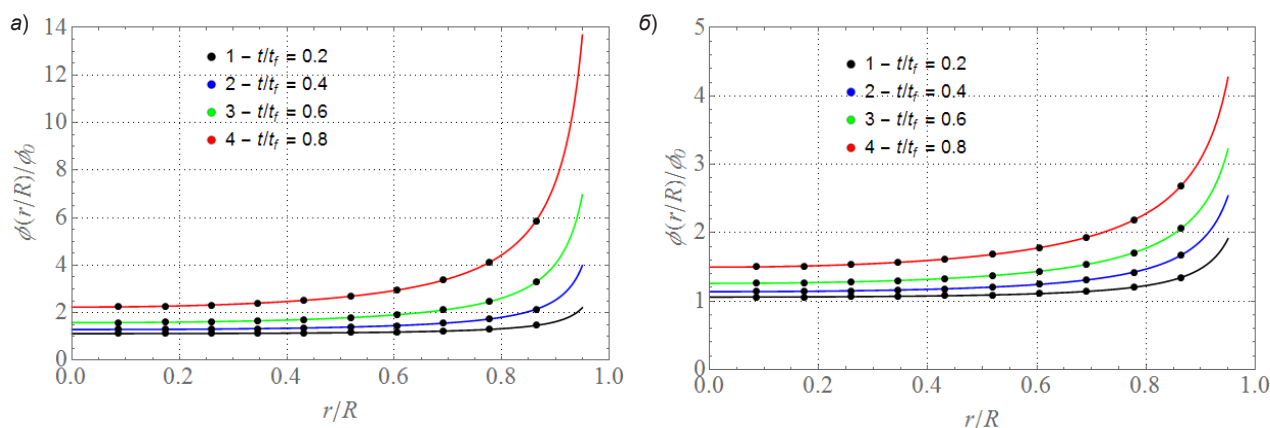


Рис. 7. Относительные объемные концентрации частиц в осадке  $\phi(r/R)/\phi_0$  для МЖ: а и б — МЖ I и II типов на разных этапах высыхания  $t/t_f$  (0,2; 0,4; 0,6 и 0,8)

мере выстраивания определенного ряда наночастиц в краевой зоне капли.

Предложенный метод оказался чувствительным к концентрации, размерам и типам частиц и компонент в МЖ, что позволяет осуществлять мониторинг примесей в виде тяжелых металлов, сплавов и их оксидов, а также органических молекул и солей в питьевой воде. Его использование позволит уточнить показатели вредности и классы опасности в Санитарно-эпидемиологических правилах и нормативах.

#### Литература

1. Абрамов, Н. Н. (1982). Водоснабжение. 3-е издание. М.: Стройиздат, 440 с.
2. Антоненков, Д. А. (2009). Особенности применения различных методов исследования размерного состава и концентрации взвешенного в воде вещества. Вестник СевНТУ, Вып. 97: Механика, энергетика, экология, сс. 181–187.
3. Богатиков, О. А. (2003). Неорганические наночастицы в природе. Вестник РАН, Т. 73, № 5, сс. 426–428.
4. Глушкова, А. В., Радилов, А. С. и Рембовский, В. Р. (2007). Нанотехнологии и нанотоксикология — взгляд на проблему. Токсикологический вестник, № 6 (87), сс. 4–8.
5. Зайцева, Н. В., Землянова, М. А., Звездин, В. Н., Лебединская, О. В., Мелехин, С. В., Саенко, Е. В. и Махмудов, Р. Р. (2013). Морфологические особенности тканей внутренних органов и систем при воздействии нанодисперсного оксида марганца (3, 4). Вестник Российской академии медицинских наук, Т. 68, № 2, сс. 18–23.
6. Захарова, Г. П. и Шабалин, В. В. (2014). Процессы структурообразования при клиновидной дегидратации простых и многокомпонентных растворов. Российская оториноларингология, № 6 (73), сс. 31–37.
7. Иванов, С. Д. (2013). Железо и рак: роль ионов железа в процессе канцерогенеза и при лучевой терапии опухоленосителей. Успехи современной биологии, Т. 133, № 5, сс. 481–494.

8. Колегов, К. С. (2014). Формирование кольцевых структур в высыхающей под шаблоном пленке коллоидного раствора. Вестник ЮУрГУ. Серия «Математическое моделирование и программирование», Т. 7, № 1, сс. 24–33. DOI: 10.14529/mmp140103.

9. Масалов, В. М., Сухина, Н. С. и Емельченко, Г. А. (2011). Наноструктура частиц диоксида кремния, полученных многоступенчатым методом Штобера–Финка–Бона. Химия, физика и технология поверхности, Т. 2, № 4, сс. 373–384.

10. Сергеев, И. Ю. (2018). Повышение эффективности радиационного мониторинга закрытого административного территориального образования с объектами атомной промышленности и прилегающих территорий. Сибирский пожарно-спасательный вестник, № 3 (10), сс. 9–12.

11. Тарасевич, Ю. Ю. (2004). Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей. УФН, Т. 174, № 7, сс. 779–790. DOI: 10.1070/PU2004v047n07ABEN001758.

12. Шабалин, В. В. (2018). Биофизические механизмы формирования твердофазных структур биологических жидкостей человека. Диссертация на соискание степени доктора биологических наук. СПб.: СПбГУ.

13. Эльпинер, Л. И. (2009). Влияние водного фактора на формирование здоровья человека. Вода: химия и экология, № 3 (9), сс. 6–10.

14. Borodulin, V. B., Durnova, N. A., Vasiliadis, R. A., Losev, O. E., Chesovskih, Yu. S., Goroshinskaya, I. A., Kachesova, P. S., Babushkina, I.V. and Polozhentsev, O. E. (2015). Study of the biological effect of iron nanoparticles. *Nanotechnologies in Russia*, Vol. 10, No. 3-4, pp. 268–277. DOI: 10.1134/S1995078015020056.

15. Buzoverya, M. E., Shcherbak, Yu. P. and Shishpor, I. V. (2012). Experimental investigation the serum albumin fascia microstructure, *Technical Physics*, Vol. 57, No. 9, pp. 1270–1276. DOI: 10.1134/S1063784212090071.

16. Durnev, A. D. (2008). Toxicology of nanoparticles. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, Vol. 145, Issue 1, pp. 72–74. DOI: 10.1007/s10517-008-0005-x.

17. Freed-Brown, J. (2014). Evaporative deposition in receding drops. *Soft Matter*, Vol. 10, Issue 47, pp. 9506–9510. DOI: 10.1039/C4SM02133A.
18. Gatti, A. M. and Montanari, S. (2005). Risk assessment of micro and nanoparticles and the human health. In: Nalwa, H. S. (ed.) *Handbook of nanostructured biomaterials and their applications in nanobiotechnology*. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, pp. 347–369.
19. Gleason, K. (2014). *Experimental and numerical investigations of microdroplet evaporation with a forced pinned contact line*. BSc Thesis in Aerospace Engineering. Orlando: University of Central Florida.
20. Hu, H. and Larson, R. G. (2002). Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, Issue 6, pp. 1334–1344. DOI: 10.1021/jp0118322.
21. Joksimovic, R., Watanabe, S., Riemer, S., Gradzielski, M. and Yoshikawa, K. (2014). Self-organized patterning through the dynamic segregation of DNA and silica nanoparticles. *Scientific Reports*, Vol. 4, 3660. DOI: 10.1038/srep03660.
22. Shen, X., Ho, C.-M. and Wong, T.-S. (2010). Minimal size of coffee ring structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, Issue 16, pp. 5269–5274. DOI: 10.1021/jp912190v.
23. Song, H. M., Ye, P. D. and Ivanisevic, A. (2007). Elastomeric nanoparticle composites covalently bound to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs surfaces. *Langmuir*, Vol. 23, Issue 18, pp. 9472–9480. DOI: 10.1021/la700979r.
24. Tan, H., Diddens, C., Versluis, M., Butt, H.-J., Lohse, D. and Zhang, X. (2017). Self-wrapping of an ouzo drop induced by evaporation on a superamphiphobic surface. *Soft Matter*, Vol. 13, No. 15, pp. 2749–2759. DOI: 10.1039/C6SM02860H.
25. Thiele, U. (2014). Patterned deposition at moving contact lines. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 206, pp. 399–413. DOI: 10.1016/j.cis.2013.11.002.
26. Yunker, P. J., Lohr, M. A., Still, T., Borodin, A., Durian, D. J. and Yodh, A. G. (2013). Effects of particle shape on growth dynamics at edges of evaporating drops of colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, Vol. 110, Issue 3, 035501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.035501.
- References**
1. Abramov, N. N. (1982). Water supply. 3<sup>rd</sup> edition. Moscow: Stroyizdat, 440 p.
2. Antonenkov, D. A. (2009). Specifics of application of various methods for studying the size composition and concentration of a substance suspended in water. *Vestnik SevNTU*, Issue 97: Mechanics, Energetics, Ecology, pp. 181–187.
3. Bogatkov, O. A. (2003). Inorganic nanoparticles in nature. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, Vol. 73, No. 5, pp. 426–428.
4. Glushkova, A. V., Radilov, A. S. and Rembovskiy, V. R. (2007). Nanotechnologies and nanotoxicology view of the problem. *Toxicological Review*, No. 6 (87), pp. 4–8.
5. Zaitseva, N. V., Zemlyanova, M. A., Zvezdin, V. N., Lebedinskaya, O. V., Melekhin, S. V., Sayenko, E. V. and Makhmudov, R. R. (2013). Toxicological evaluation of nanodispersed manganese oxide (III, IV) effect on morphological peculiarities of different tissues under experiment *Annals of the Russian Academy of Medical Sciences*, Vol. 68, No. 2, pp. 18–23.
6. Zakharova, G. P. and Shabalin, V. V. (2014). Structuring processes in sphenoid dehydration of ordinary and compound solutions. *Russian Otorhinolaryngology*, No. 6 (73), pp. 31–37.
7. Ivanov, S. D. (2013). Iron and cancer: the role of iron ions in carcinogenesis and radiation therapy of tumor bearings. *Uspekhi Sovremennoy Biologii*, Vol. 133, No. 5, pp. 481–494.
8. Kolegov, K. S. (2014). Formation of ring structures in a drying under the mask film of colloidal solution. *Bulletin of the South Ural State University. Series "Mathematical Modeling, Programming & Computer Software"*, Vol. 7, No. 1, pp. 24–33. DOI: 10.14529/mmp140103.
9. Masalov, V. M., Sukhinina, N. S. and Emelchenko, G. A. (2011). Nanostructure of silica particles obtained by multistage Stöber–Fink–Bohn method. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Vol. 2, No. 4, pp. 373–384.
10. Sergeev, I. Y. (2018). Increase of efficiency of radiation monitoring of closed administrative territorial formation with objects of nuclear industry and adjacent territories. *Siberian Fire and Rescue Bulletin*, No. 3 (10), pp. 9–12.
11. Tarasevich, Yu. Yu. (2004). Mechanisms and models of the dehydration self-organization in biological fluids. *Advances in Physical Sciences*, Vol. 174, No. 7, pp. 779–790. DOI: 10.1070/PU2004v047n07ABEH001758.
12. Shabalin, V. V. (2018). Biophysical mechanisms of the formation of solid-phase structures of human biological fluids. DSc Thesis in Biology. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University.
13. Elpiner, L. I. (2009). Effect of water factor on human health status. *Water: Chemistry and Ecology*, No. 3 (9), pp. 6–10.
14. Borodulin, V. B., Durnova, N. A., Vasiliadis, R. A., Losev, O. E., Chesovskih, Yu. S., Goroshinskaya, I. A., Kachesova, P. S., Babushkina, I. V. and Polozhentsev, O. E. (2015). Study of the biological effect of iron nanoparticles. *Nanotechnologies in Russia*, Vol. 10, No. 3-4, pp. 268–277. DOI: 10.1134/S1995078015020056.
15. Buzoverya, M. E., Shcherbak, Yu. P. and Shishpor, I. V. (2012). Experimental investigation of the serum albumin fascia microstructure. *Technical Physics*, Vol. 57, No. 9, pp. 1270–1276. DOI: 10.1134/S1063784212090071.
16. Durnev, A. D. (2008). Toxicology of nanoparticles. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, Vol. 145, Issue 1, pp. 72–74. DOI: 10.1007/s10517-008-0005-x.
17. Freed-Brown, J. (2014). Evaporative deposition in receding drops. *Soft Matter*, Vol. 10, Issue 47, pp. 9506–9510. DOI: 10.1039/C4SM02133A.
18. Gatti, A. M. and Montanari, S. (2005). Risk assessment of micro and nanoparticles and the human health. In: Nalwa, H. S. (ed.) *Handbook of nanostructured biomaterials and their applications in nanobiotechnology*. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, pp. 347–369.
19. Gleason, K. (2014). *Experimental and numerical investigations of microdroplet evaporation with a forced pinned contact line*. BSc Thesis in Aerospace Engineering. Orlando: University of Central Florida.
20. Hu, H. and Larson, R. G. (2002). Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, Issue 6, pp. 1334–1344. DOI: 10.1021/jp0118322.
21. Joksimovic, R., Watanabe, S., Riemer, S., Gradzielski, M. and Yoshikawa, K. (2014). Self-organized patterning through the

dynamic segregation of DNA and silica nanoparticles. *Scientific Reports*, Vol. 4, 3660. DOI: 10.1038/srep03660.

22. Shen, X., Ho, C.-M. and Wong, T.-S. (2010). Minimal size of coffee ring structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, Issue 16, pp. 5269–5274. DOI: 10.1021/jp912190v.

23. Song, H. M., Ye, P. D. and Ivanisevic, A. (2007). Elastomeric nanoparticle composites covalently bound to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs surfaces. *Langmuir*, Vol. 23, Issue 18, pp. 9472–9480. DOI: 10.1021/la700979r.

24. Tan, H., Diddens, C., Versluis, M., Butt, H.-J., Lohse, D. and Zhang, X. (2017). Self-wrapping of an ouzo drop induced by evaporation on a superamphiphobic surface. *Soft Matter*, Vol. 13, No. 15, pp. 2749–2759. DOI: 10.1039/C6SM02860H.

25. Thiele, U. (2014). Patterned deposition at moving contact lines. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 206, pp. 399–413. DOI: 10.1016/j.cis.2013.11.002.

26. Yunker, P. J., Lohr, M. A., Still, T. A., Borodin, A., Durian, D. J. and Yodh, A. G. (2013). Effects of particle shape on growth dynamics at edges of evaporating drops of colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, Vol. 110, Issue (3), 035501, pp. 1–5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.035501.

#### Авторы

**Шабалин Владимир Владимирович**, д-р биол. наук, профессор

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: vvshabalin@mail.ru

**Рогожина Татьяна Сергеевна**, канд. физ.-мат. наук, доцент

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: tatiana1703t@mail.ru

#### Authors

**Vladimir Vladimirovich Shabalin**, DSc in Biology, Professor

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint Petersburg, Russian Federation  
E-mail: vvshabalin@mail.ru

**Tatiana Sergeevna Rogozhina**, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint Petersburg, Russian Federation  
E-mail: tatiana1703t@mail.ru