

УДК 543.257.5

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ПРИМЕРЕ МЕДИ, ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА***С.С. Бабкина, А.Г. Горюнова, А.Р. Гатаулина, Н.А. Улахович***Аннотация**

Проведено исследование сезонного и годового изменения основных показателей качества воды (цветности и мутности). На основании выявленных закономерностей установлено наличие корреляции между этими параметрами и содержанием ионов меди, цинка, железа и марганца в воде и разработан экономичный и экспрессный метод эко-мониторинга воды. Предложенный метод позволяет не только определять, но и прогнозировать содержание ионов тяжелых металлов в природной воде.

Ключевые слова: медь, цинк, железо, марганец, определение тяжелых металлов, мониторинг и прогнозирование качества воды.

Введение

Природные воды являются сложными растворами различных веществ, так как в процессе естественного круговорота они соприкасаются с большим количеством разнообразных минералов, органических соединений и газов, растворяя их. Поэтому под химическим составом природных вод подразумевается весь сложный комплекс растворенных газов, различных минеральных солей и органических соединений [1].

В условиях активной антропогенной деятельности загрязнение природных пресных вод тяжелыми металлами стало особо острой проблемой. Актуальность этой проблемы не вызывает сомнений. Достаточно сказать, что для тяжелых металлов в принципе не существует надежных механизмов самоочищения. Тяжелые металлы лишь перераспределяются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными живыми организмами и повсюду оставляя видимые нежелательные последствия этого взаимодействия [2].

Металл-токсикант, попав в водоем или реку, распределяется между компонентами этой водной экосистемы. Однако не всякое количество металла вызывает расстройство данной системы. При оценке способности экосистемы сопротивляться внешнему токсическому воздействию принято говорить о буферной емкости экосистемы. Так, под буферной емкостью пресноводных экосистем по отношению к тяжелым металлам понимают такое количество металла-токсиканта, поступление которого существенно не нарушает естественного характера функционирования всей изучаемой экосистемы. При этом сам металл-токсикант распределяется на следующие составляющие: 1) металл в растворенной форме; 2) сорбированный и аккумулялированный фитопланктоном, то есть растительными

микроорганизмами; 3) удерживаемый донными отложениями в результате седиментации взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды; 4) адсорбированный на поверхности донных отложений непосредственно из водной среды и находящийся в растворимой форме; 5) находящийся в адсорбированной форме на частицах взвеси.

Кроме аккумуляции металлов за счет адсорбции и последующей седиментации в поверхностных водах происходят другие процессы, отражающие устойчивость экосистем к токсическому воздействию такого рода загрязнителей. Наиболее важный из них состоит в связывании ионов металлов в водной среде растворенными органическими веществами. При этом общая концентрация токсиканта в воде не меняется. Тем не менее принято считать, что наибольшей токсичностью обладают гидратированные ионы металлов, а связанные в комплексы опасны в меньшей степени [3].

Антропогенная деятельность приводит к повышению уровня содержания металлов в природных водах вследствие как глобального рассеивания элементов, так и поступления с водосбора и в составе сточных вод [4].

Целью настоящего исследования явилась разработка нового экономичного и экспрессного прогнозного метода экомониторинга природной воды на содержание ионов меди, цинка, железа и марганца по данным результатов анализа основных параметров качества воды (мутности, цветности, рН).

1. Экспериментальная часть

Определение меди и цинка проводилось в лаборатории ЗАО РОСА по ПНД Ф 14.1:2:4.139–98 (издание 2010 г.) «Методика выполнения измерений кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией».

Определение содержания железа проводилось по МВИ 01.1:1.4.2:2.18–05 «Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в пробах природных, питьевых, сточных и технологических вод фотометрическим методом с применением фотометра SPECTROQUANT NOVA 60». Измерение суммарной массовой концентрации железа в пробах воды основано на восстановлении ионов железа(III) аскорбиновой кислотой до ионов железа(II), которые взаимодействуют с [3-(2-пиридил)-5-6-бим(4-фенилсульфо-кислота)-1-2-4-триазин динатриевая соль] в присутствии тиогликолятного буфера с образованием красно-фиолетового комплекса с максимумом поглощения при λ 565 нм. Оптическая плотность образующегося раствора пропорциональна суммарной концентрации ионов железа в анализируемой пробе. Определяли только водорастворимые формы железа. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных частиц устраняли фильтрованием, для этого использовали бумажный фильтр «синяя лента» и анализ проводили сразу после отбора проб. Для определения применяли реагент Fe-1 из набора Iron Test 1.14761 фирмы Merck KGaA, Германия.

Концентрация марганца устанавливалась по МВИ 01.1:1.4.2:2.15–05 «Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в пробах природных и питьевых вод, атмосферных осадков и снежных покровов фотометрическим методом с применением фотометра SPECTROQUANT NOVA 60».

Измерение массовой концентрации марганца в пробах воды основано на взаимодействии марганца всех возможных степеней окисления с формальдоксимом в щелочной среде (рН 10–13) с образованием красно-коричневого комплекса, окраска которого развивается в течение нескольких минут и устойчива длительное время. Оптическая плотность образующегося комплекса пропорциональна массовой концентрации марганца в анализируемой пробе. Определяли только водорастворимые формы марганца. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных частиц устраняли фильтрованием, для этого использовали бумажный фильтр «синяя лента» и анализ проводили сразу после отбора проб. Для определения применяли реагент Mn-1A из тестового набора Manganese Test 1.14770 фирмы Merck KGaA.

Цветность воды определяли по ГОСТ 52769-2007 «Вода. Методы определения цветности» (метод Б). Определение цветности проводили на фотометре КФК-3. Метод фотометрического определения цветности основан на измерении оптической плотности анализируемой пробы воды при фиксированной длине волны (λ 380 нм) с последующим определением значения цветности по градуировочной характеристике, установленной для водных растворов шкалы цветности.

Мутность определяли по ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 «Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину» также с применением КФК-3. Турбидиметрический метод определения мутности основан на сравнении испытуемых проб со стандартными суспензиями каолина или формазина. Оптическую плотность мутности измеряют при λ 520 нм.

Все анализы выполнены в лаборатории Рублевского отделения Центра контроля качества воды, г. Москва.

2. Результаты и их обсуждение

В течение последних 12 лет изучали сезонные и годовые изменения основных параметров качества воды Москворецкого водоисточника в семи постоянных пунктах слежения на р. Москве – с. Каринское, г. Звенигород, с. Успенское, с. Ильинское, Западная станция водоподготовки (ЗВС), Рублевская ГЭС и в устье ее основного левого притока р. Истры – с. Дмитровское (рис. 1).

Исследовали такие основные показатели качества воды, как, например, мутность, цветность, рН, перманганатная окисляемость и ряд других параметров. На основе полученных данных были построены графики сезонных изменений всех исследованных параметров качества воды и проведен их анализ. Анализ полученных данных за 12 лет показал, что выявленные сезонные изменения указанных параметров достаточно устойчивы и повторяются с небольшим разбросом (порядка 10–15%), то есть система реки находится в устойчивом состоянии. Эта повторяемость дала возможность осуществить поиск корреляционных зависимостей между исследованными параметрами и концентрацией железа, марганца, меди и цинка в воде.

Значимые и устойчивые корреляции были выявлены между железом и мутностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.76–0.95), железом и цветностью (коэффициент корреляции

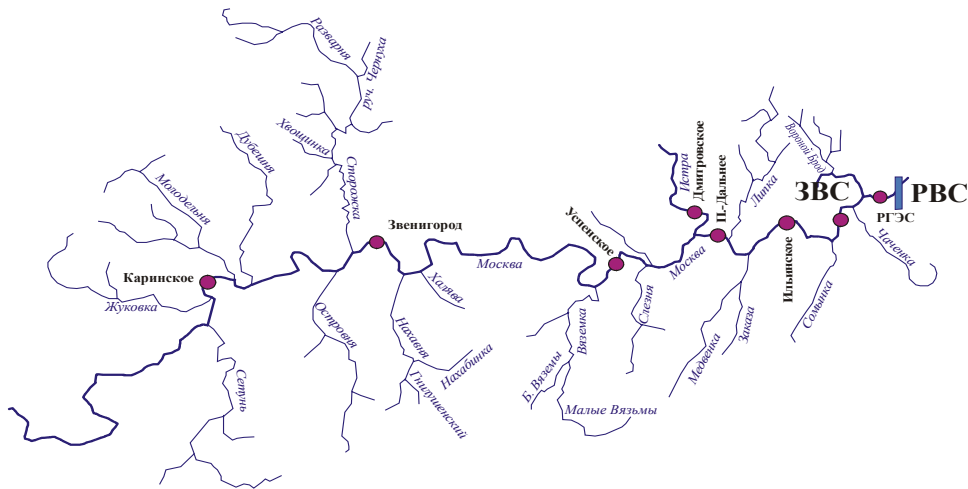


Рис. 1. Москворецкий водоисточник от с. Каринское до Рублевской водной станции (РВС)

в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.60–0.98), медью и мутностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.67–0.97), медью и цветностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.56–0.88), цинком и мутностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.53–1.00), марганцем и мутностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.45–0.85), марганцем и цветностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0.60–0.90).

В качестве примера приведены зависимости отношений C_{Cu} /мутность и C_{Cu} /цветность от времени (рис. 2, 3). Все значимые корреляционные зависимости были описаны уравнениями шестого порядка:

$$y = -4 \cdot 10^{-8} x^6 + 2 \cdot 10^{-6} x^5 - 3 \cdot 10^{-5} x^4 + 0.0002 x^3 - 0.0009 x^2 + 0.0015 x - 0.0004, \\ R^2 = 0.9601 \text{ (} C_{Cu} / \text{мутность)};$$

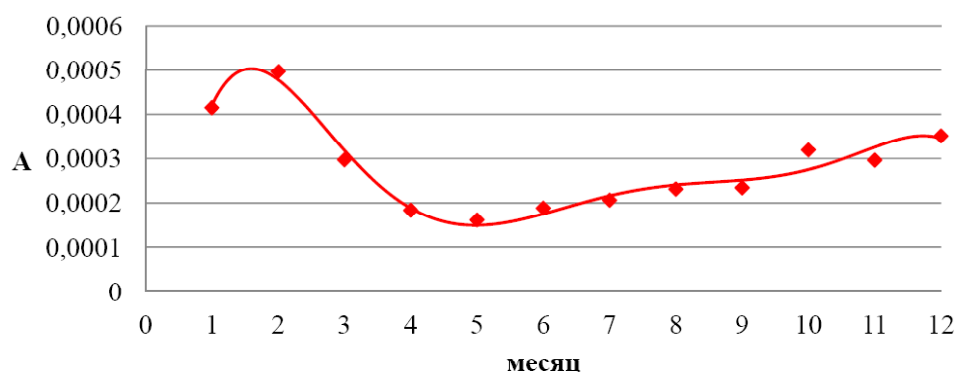
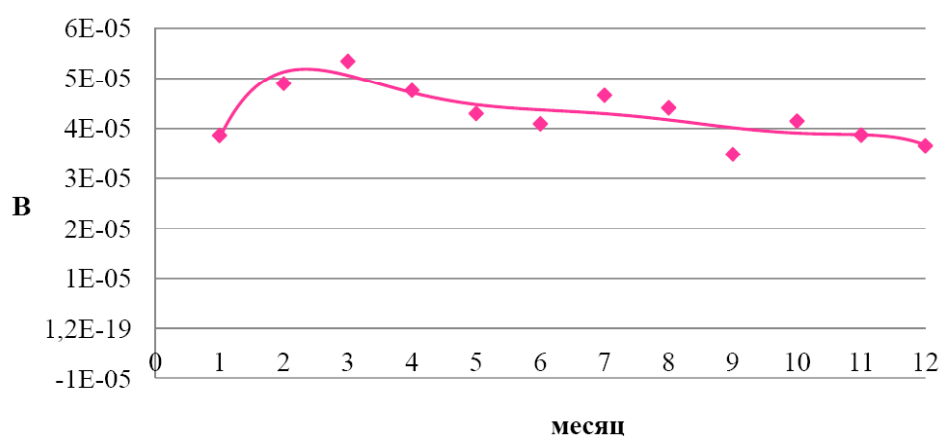
$$y = -1 \cdot 10^{-9} x^6 + 6 \cdot 10^{-8} x^5 - 9 \cdot 10^{-7} x^4 + 8 \cdot 10^{-6} x^3 - 4 \cdot 10^{-5} x^2 + 8 \cdot 10^{-5} x - 1 \cdot 10^{-5}, \\ R^2 = 0.7656 \text{ (} C_{Cu} / \text{цветность)};$$

$$y = -2 \cdot 10^{-7} x^6 + 8 \cdot 10^{-6} x^5 - 0.0001 x^4 + 0.0011 x^3 - 0.0047 x^2 + 0.0081 x - 0.0027, \\ R^2 = 0.8331 \text{ (} C_{Zn} / \text{мутность)};$$

$$y = -9 \cdot 10^{-9} x^6 + 4 \cdot 10^{-7} x^5 - 8 \cdot 10^{-6} x^4 + 7 \cdot 10^{-5} x^3 - 0.0003 x^2 + 0.0005 x - 0.0002, \\ R^2 = 0.3049 \text{ (} C_{Zn} / \text{цветность)};$$

$$y = -4 \cdot 10^{-6} x^6 + 0.0001 x^5 - 0.0021 x^4 + 0.0146 x^3 - 0.0507 x^2 + 0.079 x - 0.0132, \\ R^2 = 0.6579 \text{ (} C_{Mn} / \text{мутность)};$$

$$y = -2 \cdot 10^{-7} x^6 + 9 \cdot 10^{-6} x^5 - 0.0001 x^4 + 0.0006 x^3 - 0.0012 x^2 + 0.0009 x - 0.0022, \\ R^2 = 0.8874 \text{ (} C_{Mn} / \text{цветность)};$$

Рис. 2. Зависимость отношения C_{Cu} /мутность (А) от времени (в месяцах)Рис. 3. Зависимость отношения C_{Cu} /цветность (В) от времени (в месяцах)

$$y = -2 \cdot 10^{-7} x^6 + 9 \cdot 10^{-6} x^5 - 0.0001 x^4 + 0.0011 x^3 - 0.0043 x^2 + 0.008 x + 0.0015,$$

$$R^2 = 0.9320 (C_{Fe}/\text{мутность});$$

$$y = -5 \cdot 10^{-6} x^6 + 0.0002 x^5 - 0.0032 x^4 + 0.0241 x^3 - 0.0879 x^2 + 0.1318 x - 0.0008,$$

$$R^2 = 0.9556 (C_{Fe}/\text{цветность}).$$

Результаты были обработаны в программе Microsoft Office Excel 2007 и STATISTICA Version 10, расчетные таблицы составлены в программе Microsoft Office Excel 2007. Расчет проводили по экспериментально полученным значениям обоих параметров качества воды – мутности и цветности для меди, марганца и железа, а для цинка только по мутности. За конечный результат принимается средневзвешенное содержание металла в воде, определяемое по следующей формуле:

$$C_{Cu \text{ ср}} = 0.56 \cdot C_{Cu \text{ по мутности}} + 0.44 \cdot C_{Cu \text{ по цветности}},$$

$$C_{Zn \text{ ср}} = 0.73 \cdot C_{Zn \text{ по мутности}} + 0.27 \cdot C_{Zn \text{ по цветности}},$$

$$C_{Mn \text{ ср}} = 0.41 \cdot C_{Mn \text{ по мутности}} + 0.60 \cdot C_{Mn \text{ по цветности}},$$

$$C_{Fe \text{ ср}} = 0.60 \cdot C_{Fe \text{ по мутности}} + 0.42 \cdot C_{Fe \text{ по цветности}}.$$

Табл. 1

Сравнение расчетных и полученных по аттестованной методике данных по определению содержания меди и цинка в природной воде

Дата	Мутность, мг/л	Цветность, град.	Концентрация меди, мг/л по аттестованной методике	Концентрация меди, мг/л (расчетная)	Концентрация цинка, мг/л по аттестованной методике	Концентрация цинка, мг/л (расчетная)
16.01.2012	2.3	16	0.00140	0.00129	0.0044	0.0052
13.02.2012	2.1	15	0.00160	0.00164	0.0072	0.0084
22.03.2012	2.2	13	0.00110	0.00170	0.0035	0.0039
11.04.2012	3.4	13	0.00073	0.00075	0.0034	0.0041

Табл. 2

Сравнение расчетных и полученных по аттестованной методике данных по определению содержания железа и марганца в природной воде

Дата	Мутность, мг/л	Цветность, град.	Концентрация железа, мг/л по аттестованной методике	Концентрация железа, мг/л (расчетная)	Концентрация марганца, мг/л по аттестованной методике	Концентрация марганца, мг/л (расчетная)
19.01.2012	2.3	15	0.16	0.12	0.06	0.05
26.01.2012	2.3	15	0.14	0.13	0.01	0.05
02.02.2012	2.1	16	0.11	0.13	0.01	0.04
09.02.2012	2.1	15	0.12	0.13	0.02	0.04

Величины множителей были рассчитаны, исходя из значения коэффициента вариации между содержанием металла и мутностью и содержанием металла и цветностью воды за весь период наблюдения.

С целью подтверждения возможности применения предложенного метода определения и прогнозирования содержания меди, цинка, марганца и железа в природной воде был проведен сравнительный анализ результатов, полученных расчетным методом и применяемыми в лаборатории методами. В табл. 1 представлены значения мутности, цветности воды р. Москвы и концентрации меди и цинка, определенные методами, используемыми лабораторией ЗАО РОСА и рассчитанные по предлагаемому методу. В табл. 2 представлены значения мутности, цветности воды р. Москвы и концентрации железа и марганца, определенные методами, используемыми Рублевским отделением Центра контроля качества воды, и рассчитанные по предлагаемому методу.

Разработанный способ позволяет увеличить надежность всей системы контроля качества природных вод, более оперативно устанавливать источник

возможного их загрязнения тяжелыми металлами. Метод определения и прогнозирования содержания тяжелых металлов в воде хозяйственно-питьевого водоснабжения уменьшает расход дорогостоящих реактивов, снижает затраты квалифицированного труда. Метод отличается экспрессностью и в случае внедрения даст возможность получить положительный экономический эффект.

Выводы

На основе изучения закономерности сезонных и годовых изменений параметров мутности и цветности, разработан новый метод определения концентрации меди, цинка, марганца и железа в природной воде. Предложенный метод экомониторинга является простым, быстрым и надежным методом косвенного ежедневного определения и прогнозирования содержания тяжелых металлов в воде источников водоснабжения.

Литература

1. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 270 с.
2. *Николайкин Н.И., Николайкина Н.Е., Мелехова О.П.* Экология. – М.: Дрофа, 2004. – 621 с.
3. *Моисеинко Т.И., Паничева Л.П., Дину М.И., Кремлева Т.А., Фефилов Н.Н.* Инактивация токсичных металлов в водах суши гумусовыми веществами // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. – 2011. – № 5. – С. 6–19.
4. Токсикологическая химия. Аналитическая токсикология / Под ред. Р.У. Хабриева, Н.И. Калетиной. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2010. – 752 с.
5. *Бабкина С.С., Росин И.В., Горюнова А.Г.* Совершенствование системы аналитического контроля содержания железа в воде на Рублевской станции водоподготовки // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – № 2(76). – С. 36–39.

Поступила в редакцию
14.12.12

Бабкина Софья Сауловна – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии, Московский государственный открытый университет, г. Москва, Россия.
E-mail: sofia-babkina@mail.ru

Горюнова Алевтина Геннадьевна – заведующий Рублевским отделением Центра контроля качества воды, ОАО «Мосводоканал»; аспирант кафедры химии имени Н.Л. Глинки, Московский государственный открытый университет, г. Москва, Россия.

Гатаулина Альфия Ринатовна – кандидат химических наук, ассистент кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: alphiag@mail.ru

Улахович Николай Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: Nikolay.Ulakhovich@ksu.ru

* * *

DETERMINATION AND FORECASTING OF THE CONTENT OF HEAVY METAL IONS IN NATURAL WATER BY THE EXAMPLE OF COPPER, ZINC, IRON AND MANGANESE*S.S. Babkina, A.G. Goryunova, A.R. Gataulina, N.A. Ulakhovich***Abstract**

We carried out an investigation of seasonal and annual changes of the main water quality parameters (color and turbidity). Based on the revealed regularities, we established a correlation between those characteristics and the content of copper, zinc, iron and manganese ions in water and developed a cost-effective and fast method for water ecological monitoring. The proposed method enables not only determination but also forecasting of the content of heavy metal ions in natural water.

Keywords: copper, zinc, iron, manganese, heavy metals determination, monitoring and forecasting of water quality.

References

1. Linnik P.N., Nabivanets B.I. The Forms of Metals Migration in Fresh Surface Waters. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1986. 270 p. (In Russian)
2. Nikolaikin N.I., Nikolaikina N.E., Melekhova O.P. Ecology. Moscow, Drofa, 2004. 621 p. (In Russian)
3. Moiseenko T.I., Panicheva L.P., Dinu M.I., Kremleva T.A., Fefilov N.N. Inactivation of Toxic Metals with Humic Substances in Land Waters. *Vestn. Tomsk, Gos. Univ.*, 2011, no. 5, pp. 6–19. (In Russian)
4. Toxicological Chemistry. Analytical Toxicology (Ed. by R.U. Khabriev, N.I. Kaletin). Moscow, GEOTAR Media, 2010, pp. 752. (In Russian)
5. Babkina S.S., Rosin I.V., Goryunova A.G. The improvement of the system of analytical control of iron content in water at the Rublevskaya water treatment station. *Energoberezhenie i Vodopodgotovka*, 2011, no. 2(76), pp. 36–39. (In Russian)

Received
December 14, 2012

Babkina Sofya Saulovna – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Faculty of Chemical Technology and Industrial Ecology, Moscow State Open University, Moscow, Russia.

E-mail: *sofia-babkina@mail.ru*

Goryunova Alevtina Gennadevna – PhD Student, N.L. Glinka Department of Chemistry, Moscow State Open University; Head of the Rublevskii Office of the Center for Water Quality Control, Mosvodokanal OJSC, Moscow, Russia.

Gataulina Alfiya Rinatovna – PhD in Chemistry, Assistant Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *alphiag@mail.ru*

Ulakhovich Nikolai Alekseevich – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Inorganic Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: *Nikolay.Ulakhovich@ksu.ru*