

## АДЕКВАТНОСТЬ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЕ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ КАК ОСНОВНАЯ ПРОБЛЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ АНАЛИТИКИ

Е.Д. Макарова, В.А. Кудрявцева\*

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург,  
\*Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 19.06.96

Кратко рассмотрены основные концепции химического мониторинга поверхностных вод суши. Проанализированы специфические особенности природных вод как объекта исследования при определении тяжелых металлов. Показана взаимосвязь между целью химического мониторинга и определяемыми показателями качества вод.

### Введение.

Экологическая аналитика, используя в качестве фундамента современные достижения аналитической и экологической химии, в отличие от последних несет большую ответственность за качество, достоверность и доступность информации о состоянии окружающей среды, т.к. оперативность получения, информативность и правильность результатов анализа при химическом мониторинге и экоаналитическом контроле определяют смысл, содержание и эффективность природоохранных мероприятий, способы и интенсивность природопользования, а также условия и прогноз сохранения биоты в условиях интенсивного техногенного развития цивилизации. В связи с этим наиболее важное значение приобретает вопрос о критериях, позволяющих оценить адекватность как химических или инструментальных методов анализа, так и самой постановки аналитических задач. Один из возможных подходов к решению этого вопроса изложен в данном сообщении на примере химического мониторинга природных вод по тяжелым металлам.

### Химический мониторинг поверхностных вод суши. Состояние и основные проблемы.

Химический мониторинг представляет собой систему наблюдений за химическим состоянием окружающей среды, оценки и прогноза этого состояния на основе информации, полученной в заранее определенном временном и пространственном

режиме с помощью аналитических или иных измерительных систем [1—3]. Таким образом, основными критериями правильной организации мониторинга являются значимость, полнота и достоверность получаемой информации. При практической реализации химического мониторинга соответствие этим критериям достигается при следующих условиях:

1. правильной постановке аналитической задачи, обеспечивающей при ее решении требуемые полноту и значимость информации;
2. выборе вариантов анализа, адекватных поставленной аналитической задаче (степень адекватности определяет степень достоверности);
3. оптимальной схеме организации и проведения мониторинга, позволяющей реализовать единую систему получения, анализа и хранения информации.

Следует отметить, что для экологической аналитики в настоящее время характерны отсутствие четкой постановки самих аналитических задач и некоторая неопределенность понятия “анализируемый компонент” применительно к природным водам. Это обстоятельство резко отличает экологическую аналитику от других областей применения аналитической химии, в которых аналитическая задача ясно сформулирована, а для самих объектов исследования уже установлены функциональные зависимости “состав — свойства”.

Методологические особенности выбора варианта анализа в аналитической химии подробно изложены в работе [4], согласно которой основными параметрами при выборе являются: а) характеристики объекта анализа; б) требования, предъявляемые к варианту

\* Работа выполнялась при частичной поддержке по гранту по исследованиям в области “Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды и экологии человека”. Госком РФ по высшему образованию 1996-1997 г.

анализа; в) условия, необходимые для выполнения этих требований с наибольшей гарантией, а также с наименьшими затратами и наибольшей простотой. В свою очередь требования к химическим методам анализа при аналитическом контроле поверхностных вод суши имеют следующий приоритет: воспроизводимость, правильность, предел обнаружения, оперативность, производительность, стоимость [5].

В качестве двух первых критериев, “направляющих и ограничивающих выбор методов”, в работе [5] приняты:

— специфика природных вод как объекта контроля, особенности их химического состава;

— природа и свойства главных форм существования контролируемых компонентов, особенности их поведения в воде.

Несмотря на наличие давно сформулированных требований, в настоящее время существует невообразимый хаос применяемых методик и аналитических приборов для химического мониторинга, как это констатируется в работах [2, 6]. При этом количество ежегодно разрабатываемых новых методик и методов определения разных компонентов и форм их существования в природных и сточных водах исчисляется сотнями [7 — 9].

Такое положение дел не может быть исправлено даже наличием концептуального подхода, реализованного Е.Я. Нейманом [2] в виде пятиуровневой схемы организации системного комплекса экоаналитического контроля (ЭАК). Согласно этой схеме на первом уровне оценивается интегральная нагрузка на живую природу с использованием принципов биотестирования. На втором — осуществляется интегральная оценка степени загрязненности основных природных сред отдельными классами загрязнителей с помощью специализированных переносных приборов ( для определения тяжелых металлов в почве и воде — терратест, акватест и т.д.). Третий уровень предназначен для мониторинга природных сред на основные виды загрязнителей и основан на сочетании тестеров второго уровня, работающих на постах наблюдения в непрерывном или периодическом режимах в совокупности со специальным комплексом датчиков физического состояния среды, автоматизированной системой сорбирующих накопителей и унифицированным устройством накопления и обработки информации. Оборудование четвертого уровня предназначено для количественного ЭАК объектов окружающей среды на конкретные загрязнители, приоритетные для данного объекта или региона. (Приборы этого уровня используются для анализа как разовых образцов, так и для постоянного исследования сорбирующих накопителей третьего уровня). Оборудование пятого

уровня предназначено для реализации экологической экспертизы и построено на объединении приборов первых четырех уровней в два информационно-аналитических комплекса по определению радионуклидов и тяжелых металлов, а также неорганических газов и органических загрязнителей.

В то же время “необходимым условием предлагаемого авторами эколого-аналитического комплекса является единая для всех уровней система методического обеспечения, включая пробоотбор, пробоподготовку и анализ образцов” [2, с.64]. Поэтому, несмотря на логичность и притягательность предложенной схемы, возможность ее быстрой практической реализации вызывает сомнения, т.к. отсутствие конкретизации задач и критериев не позволяет специалистам, работающим в областях экологической аналитики и аналитического приборостроения, обеспечить разработку адекватных методик и приборов. Правильная постановка аналитических задач может быть реализована только при наличии четких концепций экологических исследований и экологической безопасности, позволяющих сформулировать цель мониторинга. В свою очередь, выбор адекватного варианта анализа возможен только с учетом специфики природных вод и состояния анализируемых компонентов.

#### Тип и цель химического мониторинга

С точки зрения характера получаемой информации химический мониторинг можно условно подразделить на два типа — “пассивный” и “активный”.

Пассивный мониторинг, т.е. определение интегральных, комплексных, групповых или индивидуальных показателей загрязненности вод в ныне существующем виде является высокоинформативным только при оценке интенсивности загрязнения окружающей среды по отношению к предыдущему ее состоянию или по сравнению с нормированными показателями. Полезность и обязательность его проведения не вызывает сомнений из-за необходимости составления баз данных по отдельным регионам, а также для пространственно-временной координации служб ЭАК.

В отличие от пассивного, активный мониторинг должен давать дополнительную целенаправленную информацию, например, следующего характера:

- количество токсичных форм и степень токсичности природных вод для биоты, причем конечную оценку этих параметров следует проводить в зависимости от характера водопотребления: непрерывного для водной биоты и периодического — для человека и млекопитающих (с учетом основного рациона питания, характерного для данного вида и региона);
- характер и механизм взаимодействия природных

вод и загрязнений;

— характер и механизм воздействия природных вод и загрязнений на окружающую среду: мгновенное, пролонгированное, кумулятивное, интегральное и т.п.;

— способность природных вод к самоочищению и буферная емкость по отношению к загрязнениям в данный момент времени;

— источник загрязнения и его географическое расположение.

В соответствии с такой классификацией в случае пассивного мониторинга основной референтной системой служит система ПДК и/или результаты многолетних наблюдений, а целью химического мониторинга (аналитической задачей) является определение валового содержания нормируемых веществ.

Для организации активного мониторинга и получения соответствующей информации должна быть разработана система новых показателей качества вод и адекватных физико-химических тестов.

При определении основных направлений развития аппаратно-методического обеспечения химического мониторинга обоих типов в первую очередь должны быть выявлены лимитирующие факторы, обусловленные спецификой объекта анализа и анализируемых компонентов.

#### **Характеристика поверхностных вод суши как объекта анализа**

Главными и отличительными особенностями природных вод как объекта анализа являются бесконечное разнообразие типов вод и, одновременно, явно выраженная изменчивость состава и свойств, обусловленные следующими специфическими причинами:

— чрезвычайно сложный состав среды (микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности, коллоидно-дисперсные системы, легко гидролизующиеся катионы поливалентных металлов, окислительно-восстановительные системы, комплексообразователи, органические вещества различной природы, синтетические поверхностно-активные вещества, продукты жизнедеятельности водной биоты, катализаторы, флотореагенты, мицеллообразователи и т.п.);

— зависимость состава среды от географического положения и минералогических особенностей, а также геохимической истории и гидрогеохимического ландшафта регионов, от времени года, климатических условий, гидродинамического режима водоемов и рек, водного режима, от наличия и интенсивности источников вторичных загрязнений (постоянных или транзитных), а также от способа внесения антропоген-

ных загрязнений (целенаправленный, вынужденный, непредвиденный и т.д.);

— низкие значения и одновременно широкие диапазоны возможных изменений концентраций не только анализируемых компонентов, но и фоновых веществ, а также явно выраженный матричный эффект;

— наличие большого количества сосуществующих форм одних и тех же компонентов;

— высокая лабильность некоторых форм;

— разная скорость взаимопревращений различных форм, а также химических гомогенных реакций, протекающих в реальном масштабе времени:

а) при естественных изменениях состава сред, под влиянием процессов самоочищения и природных физико-химических воздействий (тепла, света, охлаждения, радиации, окислительно-восстановительных реакций);

б) при антропогенном воздействии на природную среду;

в) под влиянием физических и химических воздействий, реализующихся в процессе проведения химического и инструментального анализов (изменения рН, применения физических полей различной природы, изменения ионной силы или диэлектрической проницаемости среды, применения материалов с высокой адсорбционной или каталитической активностями — электродов, фильтров, посуды и т.д.);

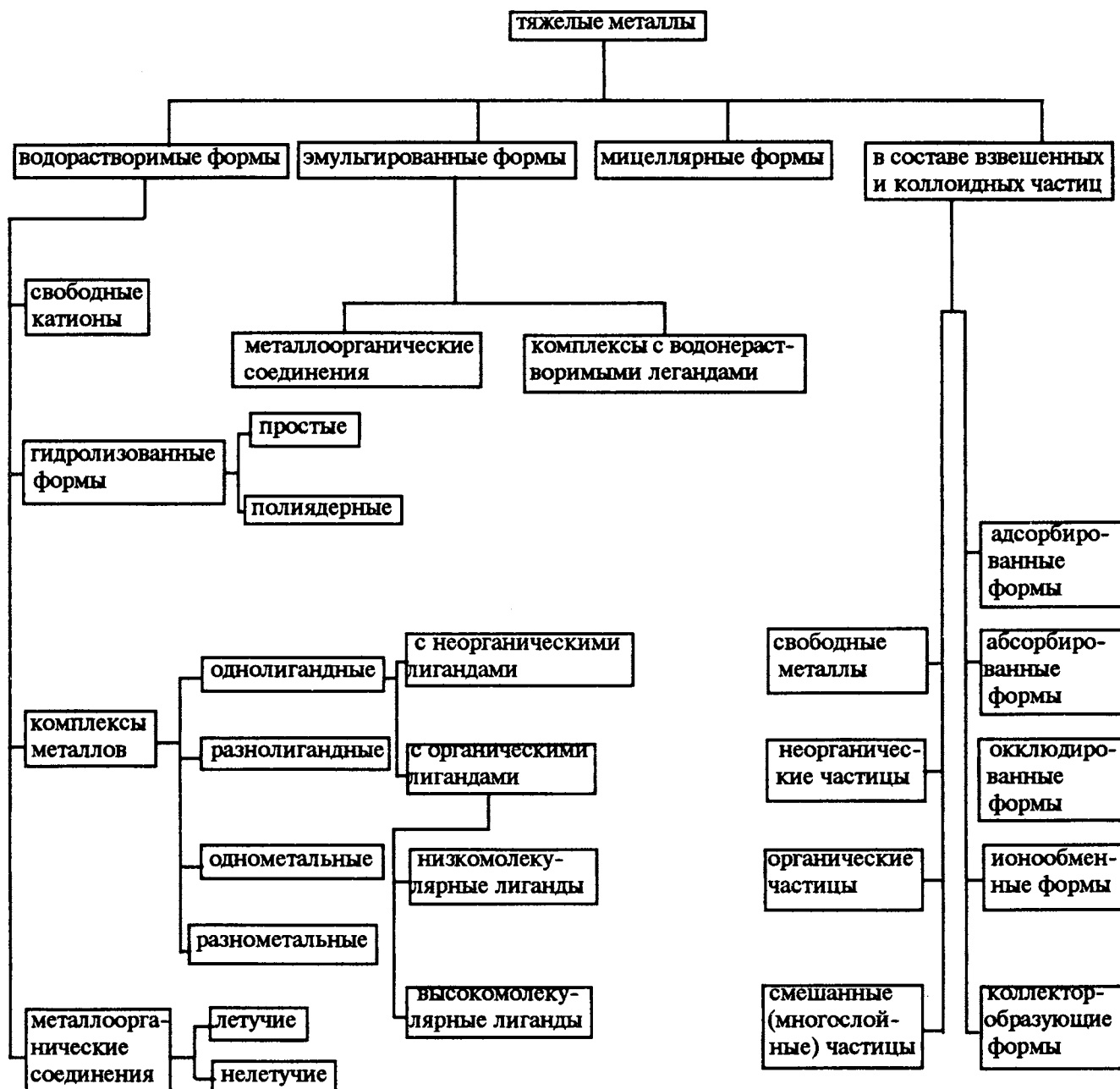
г) в системах водоочистки природных и сточных вод (в зависимости от типа и времени эксплуатации).

Рассмотренные выше специфические особенности природных вод заставляют сделать вывод о ненадежности искусственного моделирования состава сред и протекающих в них физико-химических процессов, а также о некоторой условности такого аналитического критерия как воспроизводимость методики.

#### **Специфические особенности тяжелых металлов как анализируемых компонентов**

Отличительной особенностью практически любых компонентов природных вод является многообразие форм существования и разная устойчивость сосуществующих форм, однако в наибольшей степени это многообразие проявляется в случае тяжелых металлов. Условная классификация форм существования тяжелых металлов на основе анализа многочисленных литературных данных представлена на рисунке и, на наш взгляд, не нуждается в комментариях.

Второй вариант классификации, основанный на сравнении устойчивости и скорости диссоциации различных форм, приведен в работе [10] для соединений свинца, но может быть распространен и на



Условная классификация форм существования тяжелых металлов в природных водах.

остальные тяжелые металлы. Согласно [10] все сосуществующие формы могут быть подразделены на четыре группы: лабильные соединения, умеренно устойчивые, медленно диссоциирующие соединения (время исчисляется несколькими сутками) и "инертные" частицы, не диссоциирующие в реальном масштабе времени, причем на долю медленно диссоциирующих соединений в различных природных водах приходится от 20 до 70% содержащегося свинца.

Между многочисленными формами существует динамическое равновесие, направление и степень

смещения которого определяется внешними условиями (в том числе, создаваемыми в процессе самого анализа). Кроме того, в работе [10] отмечается неравномерность распределения соединений свинца в природных водах — общее содержание в поверхностных слоях или пене значительно превышает объемное содержание.

Специфика природных вод как объекта исследования и особенности тяжелых металлов как анализируемых компонентов наиболее ярко проявляются при использовании электрохимических методов

исследования. Так, например, исследование речной воды методами переменноточковой полярографии и разностной хроноамперометрии при введении добавок различных металлов (Cd, Cu, Zn, Pb, Cr(III), Cr(VI), Ni, Co(II), V(V)) показало [11, 12], что в зависимости от поведения тяжелых металлов в природных водах их можно условно разделить на три группы:

1) металлы первой группы (Cd(II), Cr(VI)), поведение которых в природной воде практически не отличается от поведения в дистиллированной воде — металлы регистрируются количественно и аналитические сигналы стабильны во времени;

2) металлы второй группы (V(V), Co(II) и Ni(II)) отличаются тем, что их сигналы непосредственно после введения в речную воду ниже соответствующих сигналов в дистиллированной воде, однако остаются стабильными во времени;

3) аналитические сигналы металлов третьей группы (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III)) даже непосредственно после введения в речную воду ниже, чем в дистиллированной воде и продолжают снижаться со временем.

По мнению авторов [11] из полученных результатов следует, что невозможно создать единую схему анализа природных вод на содержание металлов всех групп и только для определения металлов первой группы могут использоваться градуировки, основанные на дистиллированной воде. Различия в поведении металлов объясняются авторами [11] тем, что речная вода может служить реагентом для металлов второй и третьей групп, а различие в величинах и характере изменения аналитических сигналов обусловлены отличиями свойств речной воды как растворителя (вязкости, электропроводности, буферных свойств и т.п.) от дистиллированной воды.

### Основные проблемы мониторинга тяжелых металлов

Недостаточная информативность такого показателя как валовое содержание тяжелых металлов и, вследствие этого, необходимость определения основных форм их существования (speciation) — хелатированных, свободных, метилированных и взвешенных — в настоящее время являются хорошо известными положениями [12 — 15]. В то же время при рассмотрении самой постановки задачи speciation - анализа возникают две проблемы:

1. возможность создания в ближайшее время адекватного аппаратно-методического обеспечения для целей химического мониторинга;

2. целесообразность постановки и решения такой задачи для экологических исследований.

В настоящее время для проведения speciation — анализа применяются комбинированные методы

анализа на основе сочетания различных способов разделения (в основном, ультрафильтрация и ионный обмен), пробоподготовки (подкисление и фотолиз) и детектирования методами инверсионной-вольтамперометрии (ИВА) или (значительно реже) атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [16]. Имеющиеся схемы анализа [16] позволяют разделить все физико-химические формы металлов на четыре класса: а) свободные ионы металлов и лабильные комплексы; б) коллоидные формы — активные по отношению к методам ИВА; в) ИВА — неактивные коллоидные формы; г) лабильные комплексы, растворенные сульфиды и силикаты, диссоциирующие при прохождении через смолу. Каждый из трех последних классов, в свою очередь, подразделяется на неорганические и органические формы, что позволяет определить содержание в природных водах семи растворенных форм каждого металла. Кроме этого, метод ИВА применяют в сочетании с ионным обменом (смола Челекс в Са-форме) для определения лабильности физико-химических форм — в этом случае вольтамперометрическое определение проводят через различные промежутки времени контакта пробы со смолой.

Недостатком подобных схем анализа является их сложность и большая трудоемкость и, кроме того, неоднозначность получаемых результатов, которые могут не отражать истинные равновесные концентрации различных форм металлов *in situ* вследствие добавления в пробы различных реагентов в процессе измерения. По мнению авторов [14], “методики должны обеспечивать возможность прямого определения той формы вещества, в которой оно содержится в анализируемой воде без какой-либо предварительной подготовки воды к анализу, включая такие, казалось бы, безобидные операции, как концентрирование и разбавление, которые могут привести к изменению состояния вещества в воде и к искажению результатов” [14, с. 224]. Помимо этого, возникает проблема оценки и интерпретации экспериментальных данных с точки зрения экологической безопасности, вследствие того, что, как констатируется в работе [15], существующая система ПДК не обеспечивает защиты водоемов, т.к. значительная часть ПДК не имеет расшифровки по формам нормируемых элементов, а также соответствию состояния этих форм их состоянию в сточных водах и водоемах.

С нашей точки зрения, во-первых, невозможно ожидать появления (даже в отдаленном будущем) единой системы, которая нормировала бы содержание всех форм существования металлов и при этом была бы инвариантна по отношению ко всем типам природных вод и ландшафтно-климатическим

условиям различных регионов. Во-вторых, сама по себе задача количественного определения всех форм существования металлов, являясь приоритетной научной задачей химии воды, едва ли может рассматриваться как основа оперативного химического мониторинга или ЭАК.

Альтернативное решение этой проблемы, по-видимому, заключается в разработке специализированных физико-химических показателей (тестов), которые — по некоторой аналогии с методом биотестирования — должны давать количественные оценки, позволяющие охарактеризовать качество вод в соответствии с конкретной целью “активного” мониторинга. В качестве примера таких физико-химических показателей можно привести такие (уже известные или новые), как:

1. содержание жирорастворимых соединений и форм металлов [13];
2. количественное определение ионных форм в широком градиенте рН 1.0—9.2 и динамики изменения концентраций этих форм в реальном масштабе времени, определяемом на основе физиологических показателей пищеварения и всасывания;
3. способность к концентрированию в средах с различной степенью гидрофильности/гидрофобности в статических и проточных условиях;
4. комплексообразующая способность природных вод по отношению к тяжелым металлам [7 - 9];
5. способность природных вод к связыванию лигандов-комплексообразователей, резко отличающихся по способности к комплексообразованию, и кинетика процесса комплексообразования;
6. динамика селективного “вскрытия” связанных и инертных форм металлов (комплексов с гуминовыми веществами, коллоидных форм и взвешенных частиц), определяемая с помощью набора химических реагентов в физических полях разной природы (СВЧ-, УЗ- и электрических).

Методики проведения физико-химических тестов целесообразно разрабатывать с учетом характера водопотребления — периодического (человек и млекопитающие) и непрерывно-принудительного (водная биота), т.е. не только для статических условий, но и для проточных вариантов исполнения. Кроме того, проточные варианты анализа в случае применения двухфазных систем позволяют понизить предел обнаружения для некоторых недостаточно чувствительных методов определения и, одновременно, ускорить получение конечного результата.

Основу для разработки физико-химических тестов должны составить такие методы как мембранная и твердофазная экстракция [17,18], разделение и концентрирование в двухфазных водных полимерных системах [19 — 21], проточные варианты электрохими-

ческой, УЗ- и СВЧ-пробоподготовки, применение которых в экологических исследованиях в настоящее время практически отсутствует или неоправданно мало.

Выбор методов детектирования осуществляется в зависимости от конкретного варианта теста — интегрального или специализированного (т.е. предназначенного для определения ионных форм или группы металлов). В первом случае предпочтительным, по-видимому, является применение многоэлементных методов детектирования, адаптированных к органической или водно-органической матрице. В случае специализированных тестов преимущественное применение могут найти методы ИВА (особенно при развитии микроэлектродной техники) и методы твердофазной спектрофотометрии. Оба последних метода отличаются простотой, относительной дешевизной, возможностью автоматизации и функциональной пластичностью.

#### Литература.

1. *Кимстач В.А., Винников Ю.Я., Страдомская А.Г.* Состояние и перспективы развития методов аналитического контроля поверхностных вод суши. // Гидрохим. материалы (Ленинград). 1989. Т. 105. С. 3-13.
2. *Нейман Е.Я.* Организация экоаналитического контроля в Российской Федерации // Журн. эколог. химии. 1993, N 1. С. 59-67.
3. *Орадовский С.* Тенденции развития методологии химического мониторинга морской среды // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. Л., 1989. N 7. С. 96-102.
4. *Шаевич А.Б., Мучник В.Л., Кузьмин Н.М.* Методические особенности выбора варианта анализа // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, N 11, С. 2251-2271.
5. *Страдомская А.Г., Семенов А.Д.* Методико-методологические основы аналитического контроля поверхностных вод суши // Методы анализа объектов окружающей среды: Тезисы докл. Всес. конф., Москва, 27-29 сентября 1983. Москва. 1983. С. 175.
6. *Москвин Л.Н.* Аналитический контроль водного и воздушного бассейнов большого города // Журн. эколог. химии. 1992. N 2. С. 75-80.
7. *Терлецкая А.В.* Развитие в 1987 г. методов анализа вод // Химия и технология воды. 1988. Т. 10, N 6. С. 497-532.
8. *Терлецкая А.В.* Развитие в 1988 г. методов анализа вод // Там же. 1989. Т. 11, N 2. С. 1075-1109.
9. *Терлецкая А.В.* Развитие в 1989 г. методов анализа вод // Там же. 1991. Т. 13, N 1. С. 24 - 62.
10. *Хейфец Л.Я., Осыка В.Ф., Черевик А.В.* Особенности вольтамперометрического определения

металлов в природных водах // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, N 8, С. 1484-1491.

11. Хейфец Л.Я., Осыка В.Ф., Черевик А.В. Оптимизация условий определения состояния металлов в природных водах с использованием вольтамперометрии // Химия и технология воды. 1991. Т. 13, N 11. С. 991-995.

12. Золотов Ю.А. Вещественный анализ. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, N 11. С. 2085.

13. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 285с.

14. Хейфец Л.Я., Черевик А.В., Кабаненко Л.Ф. и др. Некоторые методологические особенности анализа вод // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, N 3 С. 223-226.

15. Хейфец Л.Я., Кравченко М.С., Осыка В.Ф., Кочуровская Г.Г. Нормирование и контроль качества воды. // Вод. ресурсы. 1988. N 2. С. 122-129 (Цит. по [8]).

16. Прокофьев А.К. Определение физико-химических и химических форм следовых элементов

в природных водах. // Успехи химии. Т. 52, N 3. С. 483-498.

17. Ивахно С.Ю., Афанасьев Ф.В., Ягодин Г.А. Мембранная экстракция неорганических веществ. (Итоги науки и техники ВИНТИ). Серия неорганическая химия. Т. 13. М., 1985. 127с.

18. Москвин Л.Н., Гурский В.С. Мембранные методы разделения в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43., N 4. С. 581-591.

19. Albertsson P.A. Partitioning in aqueous two phase systems. // Rapp. Ingenjorsvetenskapsakad. 1987. N 330. P. 1-9.

20. Михеева Л.М., Заславский Б.Ю., Рогожин С.В. Применение метода распределения в двухфазных полимерных системах в аналитической химии. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, N 4. С. 828-839.

21. Молочникова Н.П., Френкель В.Я., Мясоедов Б.Ф. и др. Экстракция америция в различных состояниях окисления в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля. // Радиохимия. 1987. Т. 29, N 1. С. 39-45.

## THE ADEQUACY OF THE RESEARCH METHODS FOR THE ANALYZED OBJECT NATURE — THE MAIN PROBLEM OF THE APPLICATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY FOR ENVIRONMENTAL MONITORING

E.D.Makarova, V.A.Kudryavtzeva

*Institute of Analytical Instrumentation, RAS  
Scientific Research Centre of Ecological Safety, RAS*

The paper presents the principal ideas of environmental monitoring and the main problems of the water quality determination. The characteristic properties of natural waters (as the medium under investigation) and the salient features of the heavy metals (as the analyte) are considered. The possibility of the characterization of the water quality with the use of modern physico-chemical methods and tests based on them is discussed.