

Разработка схемы разделения химических форм кадмия в поверхностных водах

© 2021. Н. Н. Роева, д. х. н., зав. кафедрой,
О. А. Орловская, аспирант, С. С. Воронич, к. т. н., доцент,
Д. А. Зайцев, ст. преподаватель,
Московский государственный университет пищевых производств,
125080, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11,
e-mail: roeva@mgupp.ru

Авторами разработана схема разделения химических форм кадмия в поверхностных водах с учётом высокой эффективности накопления этого элемента, ярко выраженной склонности его к биоаккумуляции. Проведён мониторинг рек Москвы и Клязьмы в осенние и весенние периоды 2015–2017 гг., позволивший определить в них валовое содержание кадмия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с беспламенной атомизацией. Установлено, что кадмий мигрирует в поверхностных водах в растворённой форме, представленной свободными ионами, неорганическими и органическими соединениями. Доля растворимых форм кадмия в р. Москве составляет 82–92% и в р. Клязьме – 69–100%. Роль взвешенных форм этого элемента не столь значительна в миграционных процессах: в р. Москве их содержание составило 3,0–31,0%, а в р. Клязьме – 2,0–18,0%. На основании проведённого мониторинга отмечено, что доля свободных ионов кадмия составляет не менее 69%. При сравнении концентрационных уровней неорганических и органических форм для весенних периодов отмечается преобладание неорганической формы (31–88%), а для осенних периодов преобладание органической (69–100%) формы кадмия.

Ключевые слова: поверхностные воды, кадмий, неорганическая форма, органическая форма, аналитический контроль, атомно-абсорбционная спектроскопия, мониторинг.

Creation of scheme of separation chemical forms of cadmium in surface water

© 2021. N. N. Roeva ORCID: 0000-0002-1321-8354, O. A. Orlovskaya ORCID: 0000-0002-8049-7736,
S. S. Voronich ORCID: 0000-0002-5751-7647, D. A. Zaytsev ORCID: 0000-0002-8830-568X,
Moscow State University of Food Production,
11, Volokolamskoe Shosse, Moscow, Russia, 125080,
e-mail: roeva@mgupp.ru

The authors developed a scheme for the separation of chemical forms of cadmium in surface waters, taking into account the high efficiency of accumulation of this element, its pronounced tendency to bioconcentration and bioaccumulation. It included the following analytical procedures: preparation of the water samples; filtering using the “blue tape” filter, as a result of which we isolated soluble and suspended forms of cadmium; decomposition of suspended solids by treatment with concentrated HNO_3 , their evaporation to wet salts and dissolution in a 1% HNO_3 ; selecting an aliquot part of the soluble form, evaporating it to obtain wet salts and dissolving them in a 1% HNO_3 ; extraction with chloroform of organic colloidal particles of $\leq 0.45\text{--}2\ \mu\text{m}$ size from the soluble form; treatment of the organic phase with concentrated HCl; evaporation to wet salts of an aliquot portion of the analyzed aqueous sample containing colloidal particles of $\leq 0.45\text{--}2\ \mu\text{m}$ size, followed by treatment with a 1% solution of HNO_3 .

The monitoring of two rivers was carried out (the rivers Moskva and Klyazma in the autumn and spring periods of 2015–2017), which made it possible to determine the gross cadmium content in them by atomic-absorption spectroscopy with flameless atomization. The total content of cadmium in the Moskva river varied in the range of 0.16–0.52 mg/L and in the Klyazma river of 0.08–0.26 mg/L.

It is established that cadmium migrates in surface waters in a dissolved form represented by free ions, inorganic and organic compounds. The fraction of soluble forms of cadmium in the Moskva river is 82–92% and the Klyazma river 69–100%. The role of the suspended forms of this element is not so significant in the migration processes: in the Moskva river content was 3.0–31.0%, and in the Klyazma river 2.0–18.0%.

Based on the monitoring, it was noted that the proportion of free cadmium ions is at least 69%. When comparing the concentration levels of inorganic and organic forms for spring periods, the predominance of inorganic form (31–88%) is noted, and for autumn periods the predominance of organic (69–100%) is noted.

Keywords: surface water, cadmium, inorganic forms, organic forms, analytical control, atomic absorption spectroscopy, monitoring.

Известно, что тяжёлые металлы (ТМ) из-за высокой токсичности и канцерогенности входят в круг приоритетных нормируемых загрязнителей поверхностных вод. В эту группу входят такие элементы, как ртуть, свинец, кадмий, хром, висмут, никель, кобальт и др. Среди ТМ особую опасность с позиции негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека представляют ртуть, кадмий и свинец [1–5].

В данной статье в качестве анализируемого элемента выбран кадмий, как элемент чрезвычайно высокой токсичности, поскольку ионы кадмия обладают большой подвижностью, легко транслоцируются в растениях по пищевым цепям и поступают в организм человека и животных [6–10].

Основными источниками антропогенного загрязнения поверхностных вод кадмием являются промышленные сточные воды горно-металлургических комбинатов и химических заводов, в частности, по производству красителей, кадмий-никелевых аккумуляторов, минеральных удобрений, тепловые электростанции, автомобильный транспорт и т. д. К природным источникам загрязнения поверхностных вод кадмием относятся процессы выщелачивания полиметаллических и медных руд [2, 6, 11, 12].

Существующие методы анализа экологического состояния поверхностных вод [12, 13] позволяют оценивать в них валовое содержание кадмия, но наиболее важным, на наш взгляд, является оценка концентрационных уровней содержания химических форм этого элемента и исследование динамики и эффективности его накопления.

Анализ литературных данных [5–14] показывает, что число работ, посвящённых изучению подобных вопросов, а также общих закономерностей миграции кадмия, весьма ограничено. Цель работы: разработка схемы разделения неорганической и органической форм кадмия в поверхностных водах, предусматривающая фильтрование, концентрирование и экстракцию для извлечения из растворимой формы органических и коллоидных частиц размером $\leq 0,45\text{--}2$ мкм.

Мы принимали во внимание следующие основные моменты:

1) высокую эффективность накопления кадмия и ярко выраженную склонность его к биоцентрированию и биоаккумуляции;

2) возможность существования кадмия в виде сорбированной, неорганической, органической и нерастворённой форм;

3) быстроту протекания процессов сорбции-десорбции кадмия в донных отложениях с участием гуминовых кислот;

4) влияние минерализации и изменения рН водной среды;

5) коэффициенты сорбируемости и распределения кадмия, обусловленные химическим составом воды и осадка;

6) степень десорбции кадмия из взвешенных частиц и донных отложений.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись водные образцы, отобранные из р. Москве и р. Клязьме в различные периоды времени (по сезонам) и в соответствии с требованиями [15–19], законсервированные концентрированной азотной кислотой.

Исходными реактивами для приготовления растворов для проведения количественного химического анализа служили: азотная кислота особой чистоты по ГОСТ 4461-77, соляная кислота химически чистая по ГОСТ 3118-77, хлороформ химически чистый по ТУ 6-09-4263-76 и вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В работе использовали в соответствии с [4]: 1%-ный и 50%-ный растворы азотной кислоты, 2%-ный раствор соляной кислоты, а также ГСО РМ-16 с концентрацией кадмия 0,1 мг/мл, из которого были приготовлены основной стандартный (концентрация кадмия 1 мкг/мл) и рабочие стандартные растворы (содержание Cd – 2,5; 5,0 и 10 нг/мл соответственно) для калибровки приборов и контроля правильности результатов атомно-абсорбционного анализа.

Измерение рН растворов осуществляли с помощью рН-метра, концентрации кадмия в пробах – на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы «Hitachi» модели 180-70, где атомизатором служила графитовая кювета; в качестве горячей смеси – аргон, а в качестве корректора фона – дейтериевая лампа. Коррекцию фона проводили с использованием эффекта Зеемана. Чувствительность определения кадмия составляла 0,0001 мкг/мл.

Перед проведением анализа с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии проводили калибровку по трём точкам с проверкой линейности зависимости концентрации кадмия от процента абсорбции. Относительное стандартное отклонение для начальной и последующей калибровок во всех случаях не превышало 5%. На каждые семь

Таблица 1 / Table 1

Программа графитового атомизатора при определении кадмия
The program of graphite atomizer for cadmium determination

Стадия / Stage	Температура, °C / Temperature, °C	Время, с / Time, s
Сушка / Drying	120	30,0
Озоление / Ashing	200	30,0
Атомизация / Atomization	1500	7,0
Чистка / Cleaning	1800	3,0

проб готовилась рабочая «холостая» проба. Воспроизводимость анализа оценивалась по вариации концентрации параллельных проб.

Программа графитового атомизатора при определении кадмия представлена в таблице 1. Исследования проводили в чашке при объёме образца – 10,0 мл, длине волны – 228,8 нм, токе на лампу – 6,0 мА, щели – 1,3 нм, расходе газа-носителя – 200,0 мл/мин.

Для дифференцированного определения взвешенной и растворимой форм кадмия отобранные водные образцы фильтровали в течение 1 ч с момента отбора через фильтр «синяя лента» с диаметром пор ≥ 2 мкм. Фильтрат собирали в чистую посуду и отбирали в объёме 100 мл. Затем в него добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали до получения «мокрых» солей, которые впоследствии обрабатывали 5 мл 1%-ного раствора HNO_3 для количественной оценки содержания растворимой формы кадмия.

Растворимую форму кадмия извлекали путём экстракции. Для этого в делительную воронку наливали фильтрат объёмом 400 мл и добавляли 30 мл хлороформа (CHCl_3).

Чтобы определить содержание кадмия на коллоидных частицах размером 0,45–2 мкм, из профильтрованных через фильтр «синяя лента» проб отбирали 100 мл поверхностной воды и проводили фильтрацию через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. В аликвоту добавляли 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали до «мокрых» солей с последующей обработкой их 5 мл 1%-ного раствора HNO_3 . Раствор выдерживали в течение 10 мин, чтобы произошло растворение фаз. Выделенный экстракт сливали в коническую колбу вместимостью 50 мл, в которую повторно добавляли 15 мл CHCl_3 . Перемешивали содержимое в течение 15 мин. После того, как фазы расслоились, этот второй экстракт сливали в ту же коническую колбу, в которой находился первый экстракт.

После проведения двух экстракций отбирали 100 мл водной фазы, добавляли в неё 1 мл концентрированной HNO_3 и упаривали

до «мокрых» солей, которые в дальнейшем обрабатывали 5 мл 1%-ного раствора HNO_3 для определения неорганической формы кадмия.

Экстракты в конической колбе обрабатывали 5 мл концентрированной HCl , тщательно перемешивали и оставляли на 30 мин. После того, как в течение этого времени произошло расслоение слоёв, кислоту сливали в колбу.

В экстракты добавляли 10 мл дистиллированной воды, перемешивали в течение 10 мин с помощью магнитной мешалки, после чего дистиллированную воду сливали.

Таким образом, разработанная схема разделения химических форм кадмия в поверхностных водах включала следующие основные этапы:

1) пробоподготовку исследуемых водных образцов;

2) фильтрацию с использованием фильтра «синяя лента» с диаметром пор ≥ 2 мкм, в результате которого нами были выделены растворимая и взвешенная формы кадмия;

3) разложение взвешенных веществ посредством обработки концентрированной HNO_3 , упаривание их до «мокрых» солей и растворение в 1%-ном растворе HNO_3 ;

4) отбор аликвотной части растворимой формы, упаривание её до получения «мокрых» солей и растворение их в 1%-ном растворе HNO_3 ;

5) экстракцию хлороформом для извлечения из растворимой формы органических и коллоидных частиц размером $\leq 0,45$ –2 мкм;

6) обработку органической фазы концентрированной HCl и последующий её анализ атомно-абсорбционным методом;

7) упаривание до «мокрых» солей аликвотной части анализируемого водного образца, содержащего коллоидные частицы размером $\leq 0,45$ –2 мкм с последующей обработкой 1%-ным раствором HNO_3 ;

8) измерение концентрационных уровней содержания растворимой, взвешенной, органической и коллоидной форм кадмия в анализируемых образцах поверхностных вод.

Поскольку химический состав поверхностных вод формируется под влиянием совокупности природных и антропогенных

факторов, а ТМ, в том числе и кадмий, включаются практически в каждый из указанных выше процессов, то для нас представлялось важным исследование сезонной динамики накопления химических форм этого элемента в поверхностных водах и изменения его валового содержания на основе данных проводимого нами мониторинга за период 2015–2017 гг.

Результаты и обсуждение

Разработанная схема была применена для изучения динамики накопления химических форм кадмия в р. Москве и р. Клязьме и определения наиболее вероятного их миграционного механизма.

В таблице 2 представлены результаты определения валового содержания кадмия в исследуемых реках в течение 2015–2017 гг. Анализ внутригодового распределения валового содержания кадмия показал, что оно колебалось в пределах 0,12–0,26 мкг/л (р. Клязьма) и 0,22–0,52 мкг/л (р. Москва), что существенно ниже предельно допустимой концентрации (10 мкг/л).

На основании данных мониторинга, представленных в таблице 2, следует отметить, что

содержание кадмия в р. Клязьме практически в 1,5–2 раза ниже, чем в р. Москве. Наиболее высокие концентрации этого элемента наблюдались в весенние и осенние периоды, поэтому мы решили более детально остановиться на интерпретации наиболее вероятных форм нахождения кадмия в поверхностных водах именно за эти периоды.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, в р. Москве отмечаются более высокие уровни валового содержания кадмия, чем в р. Клязьме. Максимальная концентрация приходилась на весенний период, особенно в 2016 г. ($C_{Cd} = 0,52$ мкг/л).

Что же касается аналитического контроля химических форм кадмия в поверхностных водах, то именно для этих целей была применена разработанная нами методика разделения химических форм этого токсиканта, предусматривающая их дифференцированное определение. При интерпретации результатов исследования мы опирались на сравнительный анализ существующих литературных данных по формам нахождения кадмия в водных экосистемах.

В литературе имеются достаточно противоречивые данные относительно лабильных

Таблица 2 / Table 2

Результаты определения валового содержания кадмия в поверхностных водах
Results of determination of total cadmium content in surface waters ($n = 5$; $P = 0,95$)

Анализируемый объект Analyzed object	Содержание Cd, мкг/л / The concentration of Cd, µg/L			
	сезон / season	2015	2016	2017
Река Москва The Moskva river	весна / spring	0,24	0,44	0,30
	осень / autumn	0,22	0,52	0,46
Река Клязьма The Klyazma River	весна / spring	0,15	0,26	0,18
	осень / autumn	0,12	0,22	0,16

Таблица 3 / Table 3

Количественная оценка общего содержания кадмия и его форм в р. Москве / Quantitative assessment of the total content of cadmium and its chemical forms in the Moskva river ($n = 5$; $P = 0,95$)

Год Year	Время года Season	Валовое содержание, мкг/л Gross content, µg/L	Взвешенная форма Weighted form		Растворимая форма Soluble form			
			мкг/л µg/L	% от Σ % of Σ	неорганическая форма inorganic form		органическая форма organic form	
					мкг/л µg/L	% от растворённой части % of the dissolved part	мкг/л µg/L	% от растворённой части % of the dissolved part
2015	весна / spring	0,24	0,050	18,0	0,08	72,0	0,13	28,0
	осень / autumn	0,22	0,038	14,0	0,05	31,0	0,16	69,0
2016	весна / spring	0,44	0,084	14,0	0,08	86,0	0,02	14,0
	осень / autumn	0,52	≤ 0,25	2,0	0,06	18,0	0,26	82,0
2017	весна / spring	0,30	≤ 0,005	2,0	0,06	58,0	0,04	42,0
	осень / autumn	0,46	0,008	4,0	≤ 2,0	≤ 2,0	0,19	98,0

Таблица 4 / Table 4

Количественная оценка общего содержания кадмия и его форм в р. Клязьме
Quantitative assessment of the total content of cadmium and its chemical forms in the Klyazma river
($n = 5; P = 0,95$)

Год Year	Время года Season	Валовое содержание, мкг/л Gross content, µg/L	Взвешенная форма Weighted form		Растворимая форма Soluble form			
			мкг/л µg/L	% от Σ % of Σ	неорганическая форма inorganic form		органическая форма organic form	
					мкг/л µg/L	% от растворён- ной части % of the dissolved part	мкг/л µg/L	% от растворён- ной части % of the dissolved part
2015	весна / spring	0,15	0,03	31,0	0,06	65,0	0,11	35,0
	осень / autumn	0,12	0,04	20,0	0,04	26,0	0,14	74,0
2016	весна / spring	0,26	0,06	22,0	0,05	88,0	0,01	12,0
	осень / autumn	0,22	≤ 0,1	0	0,08	18,0	0,22	72,0
2017	весна / spring	0,18	≤ 0,003	0	0,08	74,0	0,05	16,0
	осень / autumn	0,16	0,005	3,0	≤ 0,1	0	0,16	100

(т. е. химически активных) форм нахождения кадмия в природных водах [4–14], участвующих в миграционных процессах и какие из них принято считать растворимыми. В данной работе мы полагали, что растворимые формы исследуемого элемента присутствуют в фильтрате, прошедшем через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Этот фильтрат содержал как истинно растворимую (< 0,001 мкм), так и коллоидную и псевдоколлоидную (0,001–1 мкм) фракции кадмия.

Так, для кадмия отмечается, что он может присутствовать в поверхностных водах в виде:

- 1) свободных ионов, например, Cd^{2+} ;
- 2) подвижных простых неорганических комплексов с основными анионами (хлоридными, сульфатными, карбонатными, гидроксильными);
- 3) подвижных простых органических комплексов с растворёнными органическими веществами;
- 4) подвижных органических и неорганических коллоидов с адсорбированным на них кадмием;
- 5) устойчивых органических коллоидных комплексов с гуминовыми и фульвокислотами.

Для этого элемента характерно как растворённое, так и взвешенное состояние с переходной между ними фазой коллоидов.

В таблицах 3 и 4 представлена количественная оценка общего содержания кадмия и его химических форм в р. Москве и р. Клязьме за весенние и осенние периоды в течение 2015–2017 гг.

Как видно, из представленных данных мониторинга, кадмий мигрирует в основ-

ном в растворённой форме от 82 до 98% (р. Москва) и 69–100% (р. Клязьма) от валового содержания его в воде. Роль взвешенных форм кадмия не столь значительна в миграционных процессах, происходящих в поверхностных водах. В р. Клязьме их содержание составляло 2,0–18,0%, а в р. Москве – 3,0–31,0%, что не противоречит литературным данным и подтверждает, что доминирующей формой является растворимая форма, представленная как свободными ионами, так и неорганическими и органическими соединениями кадмия.

Мониторинг, проведённый нами, показывает, что доля свободных ионов кадмия (незакомплексованных) составляет не менее 69%. Для весенних периодов при сравнении концентрационных уровней неорганических и органических форм отмечается преобладание первой (31–88%), а для осенних периодов – преобладание органической формы (69–100%). Такое высокое содержание органических форм обусловлено тем, что кадмий образует достаточно прочные комплексные соединения с органическими лигандами естественного происхождения.

Разработанная нами схема разделения химических форм кадмия была положена в основу комбинированного метода, позволяющего определять этот элемент с чувствительностью 0,0002 мкг/мл.

Выводы

Таким образом, по итогам проведённой работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработана схема разделения неорганической и органической форм кадмия в поверхностных водах, предусматривающая фильтрацию с использованием фильтра «синяя лента» с диаметром пор ≥ 2 мкм для выделения растворимой и взвешенной форм, концентрирование неорганических форм Cd посредством упаривания до получения «мокрых» солей и экстракцию хлороформом для извлечения из растворимой формы органических и коллоидных частиц размером $\leq 0,45-2$ мкм.

2. Установлено, что в исследуемых объектах доминирующей миграционной формой кадмия является растворимая форма, представленная свободными ионами, неорганическими и органическими соединениями.

3. Для весенних периодов отмечено преобладание неорганических, а для осенних периодов – органических форм кадмия.

References

1. Markelov D.A., Markelov A.A., Mineeva N.I., Grigorieva M.A., Akolzin A.P., Shapovalov D.A., Khutorova A.O. Stability as a mechanism of biosphere protection (biobarrier protection concept) // *Problemy regionalnoy ekologii*. 2016. No. 5. P. 107–115 (in Russian).
2. Davydova S.L., Tarasov V.I. Heavy metals as super toxicants of the twentieth century. Moskva: Izdatelstvo RUDN, 2002. 140 p. (in Russian).
3. Roeva N.N., Lakoza O.S., Orlovskaya O.A., Chernobrovina A.G., Voronich S.S., Zaytsev D.A., Firsov V.V., Pakhomov D.E. About features of migration of copper, cadmium, and iron in aquatic ecosystems // *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2016. No. 9. P. 3–10 (in Russian).
4. Roeva N.N., Orlovskaya O.A., Zaitsev D.A., Volodkina Y.A., Voronich S.S., Pakhomov D.E. Study of the chemical composition of groundwater and surface water in urbanized areas // *Problemy regionalnoy ekologii*. 2015. No. 3. P. 234–238 (in Russian).
5. Sigel A., Sigel H., Sigel R. Cadmium: from toxicity to essentiality. Springer Science, 2013. 589 p. (Series: Metal Ions in Life Sciences. V. 11).
6. Koren H., Bisesi M.S. Handbook of environmental health, fourth edition. V. II: Pollutant interactions in air, water, and soil. 4th edition. CRC Press, 2002. 804 p.
7. Tutu H. Water quality. In Tech, 2017. 426 p.
8. Roundhill D.M. Extraction of metals from sands and waters. New York: Springer Science + Business Media, 2001. V. XVI. 375 p.
9. Lim B., Jiang M., Yu T., Camargo P.H.C., Xia Y. Nucleation and growth mechanisms for Pd-Pt bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties // *Nano Res.* 2010. V. 3. No. 2. P. 2272–2275. doi: 10.1007/s12274-010-1010-8
10. Thrift N. Different atmospheres: of Sloterdijk, China, and Site // *Environment and Planning D: Society and Space* 2009. V. 27. No. 1. P. 156–201. doi: 10.1068/d6808
11. Lynden-Bell R.M., Morris S.C., Barrow J.D., Finney J.L. Water and life: the unique properties of H₂O. Taylor and Francis Group, LLC, 2010. 396 p.
12. Younos T., Parece T.E. Sustainable water management in urban environments. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 346 p.
13. Nollet L.M.N. Chromatographic analysis of the environment CRC Press, 2006. 1271 p.
14. Agrawal A., Gopal K. Biomonitoring of water and waste water. Springer, 2013. 178 p.
15. Voronich S.S., Roeva N.N., Baranov A.N., Orlovskaya O.A., Volodkina A.Y., Shadskaya Y.S. About the importance of sampling in quantitative chemical analysis of environmental objects. Part 1. Natural water // *Ekologicheskie sistemy i pribory*. 2014. No. 6. P. 3–12 (in Russian).
16. Fomin G.S. Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards. Encyclopedic reference book. Moskva: “Protector”, 2000. 848 p. (in Russian).
17. Guidance on sampling for the analysis of wastewater. PND F 12.15.1-08 [Internet resource] <https://techwaterproject.ru/data/documents/pndf-12.15.1-08.pdf> (Accessed: 04.04.2018) (in Russian).
18. State water quality control. Moskva: IPK Izdatelstvo standartov, 2003. 776 p. (in Russian).
19. M 15–2010. General requirements for carrying out quantitative chemical analysis. Recommendations. Ekaterinburg: CJSC “Institut standartnykh obraztsov”, 2010. 10 p. (in Russian).
20. Manual on chemical analysis of surface waters / Ed. A.D. Semenov. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1977. 541 p. (in Russian).