

УДК 543.3;543.4

БОГОЛИЦЫН Константин Григорьевич, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, директор Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 481 научной публикации, в т. ч. 11 монографий и 10 учебных пособий

МАЛКОВ Алексей Валерьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 7 научных публикаций

ИВАНЧЕНКО Николай Леонидович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 4 научных публикаций

КОШЕЛЕВА Анна Евгеньевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 16 научных публикаций

КАШИНА Евгения Михайловна, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии института теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор одной научной публикации

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА И РТУТИ В ВОДАХ БЕЛОГО И БАРЕНЦЕВА МОРЕЙ*

Определены концентрации свинца и ртути в водах Белого и Баренцева морей методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Представлено распределение содержания свинца по гидрологическим разрезам. Показано, что содержание ртути незначительно и одинаково практически во всех областях разрезов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, свинец, ртуть, атомно-абсорбционная спектроскопия, морская вода.

* Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки России.

© Боголицын К.Г., Малков А.В., Иванченко Н.Л., Кошелева А.Е., Кашина Е.М., 2013

Введение. Одной из актуальных проблем настоящего времени является проблема изучения экологического состояния арктических территорий. Прежде всего, она связана с глобальным потеплением, изменением климата и, как результат, изменением материковых, островных и морских площадей, покрытых льдом. Другой фактор, влияющий на экологию арктических и приарктических территорий - интенсификация хозяйственной деятельности и судоходства в данных районах. Поэтому актуальной задачей современности является создание системы эколого-аналитического мониторинга, учитывающей особенности как природных, так и техногенных явлений [4]. С этой целью в 2012 году в период с 1 июня по 10 июля была организована и проведена научная экспедиция на борту научно-исследовательского судна «Профессор Молчанов» по Белому и Баренцеву морям.

Определение тяжелых металлов в воде — одна из основных задач мониторинга морской среды. Увеличение концентраций тяжелых металлов в морских водах может быть связано с трансграничными переносами поллютантов, образующихся в результате антропогенной деятельности. Это не только важная экологическая проблема, но и сложная аналитическая задача, связанная с исследованием и контролем состава многокомпонентных жидких матриц. Кадмий, свинец, медь, кобальт, никель, хром входят в группу минеральных экотоксикантов и являются наиболее токсичными металлами, поступающими в водную среду, как при естественных процессах: из горных пород, подземных водоемов, так и в результате антропогенного воздействия [6]. В моря и океаны соединения тяжелых металлов поступают с речным стоком с континентов. В наибольшей степени мигрируют в морскую среду такие элементы, как кадмий и ртуть, а также цинк, сурьма, медь и молибден [3]. Железо и марганец являются менее токсичными элементами, однако они влияют на геохимическое поведение других тяжелых металлов, что необходимо учитывать при проведении мониторинга загрязнения морской среды.

В программу контроля качества морской воды согласно нормативам ГОСТ 17.1.3.08 входит определение содержания таких тяжелых металлов, как ртуть, свинец, кадмий и медь [2]. Предельно допустимые концентрации этих металлов для морских рыбохозяйственных водоемов составляют: свинец 10 мкг/дм³, ртуть 0,1 мкг/дм³, кадмий 5 мкг/л, медь 5 мкг/л [1]. Ртуть — один из самых опасных токсических металлов, в морской среде существует в виде множества физических и химических форм, наиболее опасными из которых являются органические соединения ртути. Содержание ртути в поверхностных водах повышается в результате выщелачивания пород, сброса сточных вод предприятий, в процессе разложения водных организмов. Метилртутные соединения накапливаются в рыбе и попадают в организм человека. Свинец является не менее опасным, поступает в поверхностные воды в процессе растворения минералов, со сточными водами, в результате использования тетраэтилсвинца в моторном топливе. Содержание свинца в воде может снижаться вследствие адсорбции его взвешенными веществами и осаждения в донные отложения, а также за счет накопления гидробионтами [3].

В связи с этим настоящая работа посвящена анализу распределения концентраций ртути и свинца в водах Белого и Баренцева морей.

Материалы и методы. Пробы морской воды отбирали на гидрологических станциях с различных глубин с помощью зондирующего комплекса SBE 32с, оснащенного 12-ю батометрами емкостью пять литров. Текущее положение судна и глубина определялись с помощью GPS-приемника и эхолота [4]. Всего было исследовано около 300 проб воды, отобранных на станциях следующих гидрологических разрезов: I — мыс Канин Нос — мыс Святой Нос, XVIII — мыс Зимнегорский — Ивановы Луды, XIV — Унская губа — мыс Керещкий в Белом море; XIII — мыс Канин Нос — северная оконечность о. Колгуев, XXVI — мыс (далее — м.) Желания — о. Сальм, XXVIII — по Кольскому меридиану в Баренцевом море, а также разрезов

вдоль Соловецких островов и Земли Франца-Иосифа. Предварительно пробы консервировали подкислением азотной кислотой до pH 1-2.

В настоящее время для определения следовых количеств тяжелых металлов широко применяется метод атомно-абсорбционной спектроскопии. К его достоинствам относятся низкий предел обнаружения (порядка мкг/дм³), высокая экспрессность, наличие стандартных методик. В данной работе исследование морской воды проводили в лабораториях Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Содержание свинца определяли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием спектрометра «Contr AA700» (Analytikjena, Германия) согласно Руководству по химическому анализу морских вод РД 52.10.243-92 [7], который предусматривает экстракцию тяжелых металлов из воды органическим растворителем в виде комплекса и удаление мешающих влияний.

С целью унифицирования предложенного в руководящем документе метода определения был поставлен эксперимент, который заключался в следующем: в анализируемую пробу морской воды, предварительно разбавленной в два раза для уменьшения концентрации хлорид-ионов, была введена добавка с известным содержанием свинца; далее определение концентрации искомого компонента проводили согласно методике измерений без предварительной экстракции. На основании установления в процессе измерений заданного количества добавки, был сделан вывод о применимости метода «прямого определения».

Предложенный метод существенно сокращает время анализа, исключая экстракцию продолжительностью 3 часа, позволяет использовать небольшой объем пробы (50 мкл в отличие от 0,5 л), значительно снижает стоимость проведения анализа за счет отсутствия использования дорогостоящих реактивов. К недостаткам данного метода можно отнести

отложение солей в графитовой кювете атомно-абсорбционного спектрометра, которое может быть устранено с помощью специальной программы очистки.

Таким образом, анализ проб на содержание массовых концентраций тяжелых металлов в последующем проводили методом «прямого определения». Для этого пробы исследуемой морской воды фильтровали на мембранных фильтрах, затем помещали в графитовую кювету спектрометра и с помощью программного обеспечения задавали температурную программу измерения: стадия сушки составляла 120 °С, продолжительность – 20 с; первая стадия пиролиза – 250 °С и 10 с; вторая стадия пиролиза – 700 °С и 10 с; стадия атомизации – 2 000 °С и 3 с; стадия очистки – 2 500 °С и 2 с. Концентрацию свинца определяли с использованием палладиевого модификатора (10 мкл), объем образца соответствовал 10 мкл. Абсорбцию измеряли при длине волны 283,3 нм и ширине щели 0,7 нм. Согласно метрологическим характеристикам методики измерений относительная погрешность составляет 30 %.

Концентрацию ртути определяли в соответствии с методикой М-03-505-119-03 «Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом» [6]. Измерения проводили с помощью спектрометра «MERCUR» (Analytikjena, Германия) методом холодного пара. Относительная погрешность методики измерений составляет 30 %.

Результаты и их обсуждение. Полученные данные по распределению содержания свинца по глубинам на четырех гидрологических разрезах представлены на *рис. 1–4*.

Разрез м. Канин Нос – м. Святой Нос находится в воронке Белого моря, отделяя Белое море от Баренцева. Этот разрез характеризуется сравнительно небольшой глубиной, до 70 м. Содержание свинца невысоко, не превышает 10 мкг/дм³, что соответствует ПДК свинца для морских водоемов (*рис. 1*). На протяженности от 80 до 100 км наблюдается более высокое со-

держание свинца по сравнению с другими областями. Возможно, это связано с прохождением в данном районе вод Баренцева моря [5].

Разрез м. Зимнегорский – Ивановы Луды проходит с востока на запад и пере-

секает бассейн Белого моря. Как видно на рис. 2, концентрация свинца только на протяжении первых 80 км, в районе м. Зимнегорский, в некоторых областях превышает 10 мкг/дм³.

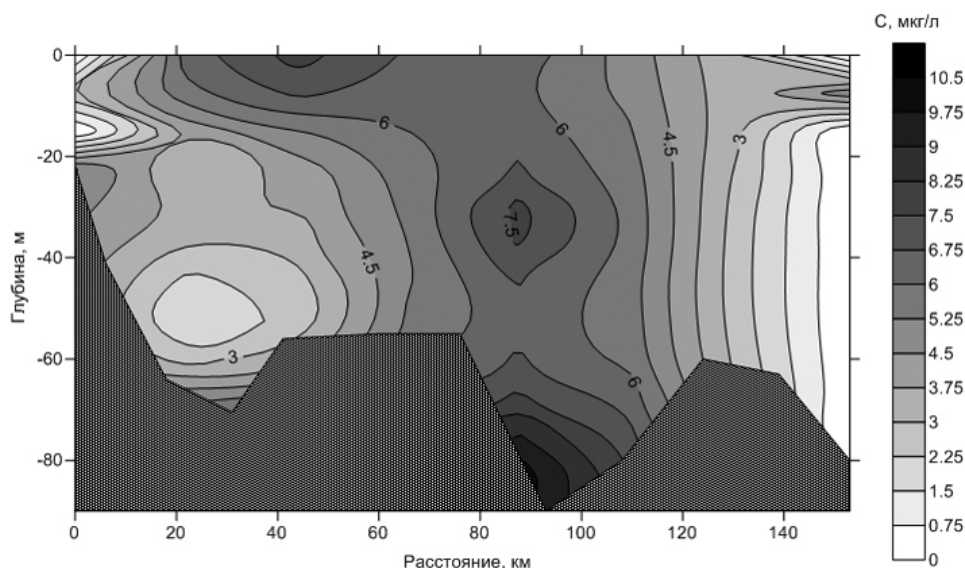


Рис. 1. Распределение содержания свинца по разрезу мыс Канин Нос – мыс Святой Нос

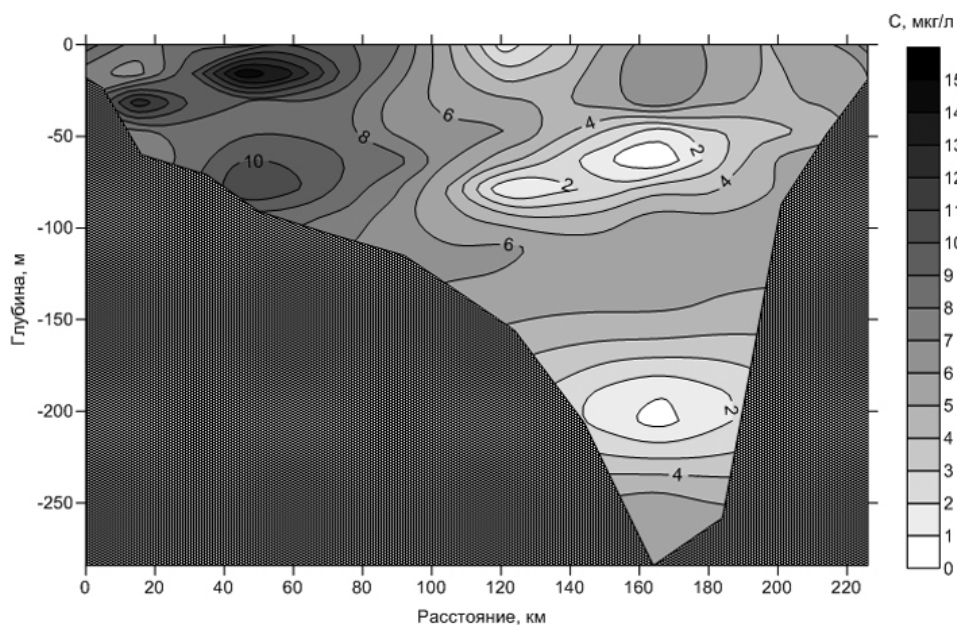


Рис. 2. Распределение содержания свинца по разрезу мыс Зимнегорский – Ивановы Луды

Данные по разрезу Баренцева моря м. Желания – о. Сальм были получены только с четырех станций (рис. 3). Максимальная глубина достигает практически 400 м. Содержание свинца не превышает 10 мкг/дм³.

На рис. 4 показаны данные по разрезу в Баренцевом море «Кольский меридиан». Можно сделать вывод, что концентрация свинца на протяжении всего разреза находится в интервале от 2 до 10 мкг/дм³, только в двух областях

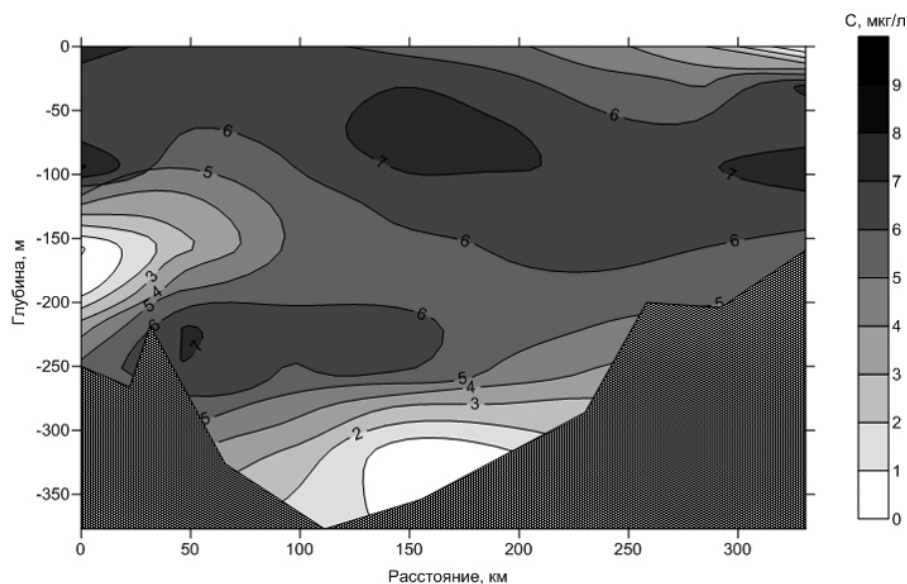


Рис. 3. Распределение содержания свинца по разрезу мыс Желания – остров Сальм

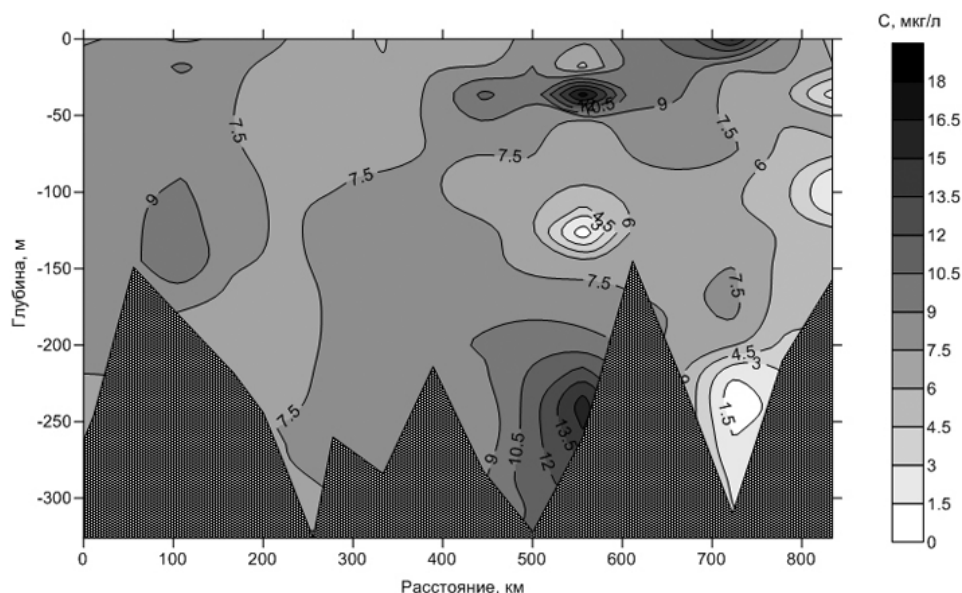


Рис. 4. Распределение содержания свинца по разрезу «Кольский меридиан»

превышает ПДК, а в некоторых точках этих областей достигает значения 20 мкг/дм³.

Анализируя остальные разрезы, можно сказать, что концентрация свинца меньше ПДК в большинстве точек отбора, превышение наблюдается только на некоторых станциях.

На всей исследуемой территории Белого и Баренцева морей содержание ртути менее 0,1 мкг/дм³, что соответствует пределу обнаружения методики и ПДК ртути в морской воде. Только на двух гидрологических станциях разрезов по Кольскому меридиану и м. Зимнегорский – Ивановы Луды количество ртути незначительно превышает ПДК и составляет 0,11–0,16 мкг/дм³. Из-за низких концентраций

не представляется возможным проанализировать пространственное распределение ртути по гидрологическим разрезам.

Выводы. Получено распределение содержания свинца по глубинам на гидрологических разрезах Белого и Баренцева морей. Природные и техногенные процессы не приводят к накоплению свинца и ртути в морских водах. Концентрации этих элементов находятся в пределах ПДК практически на всей исследуемой территории.

Определены параметры и оптимизирована методика измерения содержания свинца в морских водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Список литературы

1. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / под ред. Ю.А. Рахманина, В.В. Семёновой, А.В. Москвина. СПб., 2006.
2. ГОСТ 17.1.3.08-82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод.
3. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб., 2001.
4. Комплексная науч.-образ. экспедиция «Арктический плавучий университет-2012». Материалы экспедиции. Ч. 1. Архангельск, 2012.
5. Комплексная науч.-образ. экспедиция «Арктический плавучий университет-2012». Материалы экспедиции. Ч. 2. Архангельск, 2012.
6. М-03-505-119-08 Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом.
7. РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод.

References

1. *Gigienicheskie normativy khimicheskikh veshchestv v okruzhayushchey srede* [Hygienic Standards for Chemicals in the Environment]. 2nd ed., ed. by Rakhmanin Yu.A., et al. St. Petersburg, 2006.
2. *GOST 17.1.3.08-82 Okhrana prirody. Gidrosfera. Pravila kontrolya kachestva morskikh vod* [State Standard 17.1.3.08-82. Nature Protection. Hydrosphere. Procedures for Quality Control of Marine Waters].
3. Isidorov V.A. *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological Chemistry]. St. Petersburg, 2001.
4. *Integrated Education Research Expedition "Arctic Floating University-2012". Proceedings. Part 1.* Arkhangelsk, 2012. (in Russian).
5. *Integrated Education Research Expedition "Arctic Floating University-2012". Proceedings. Part 2.* Arkhangelsk, 2012. (in Russian).
6. *M-03-505-119-08. Methods of Chemical Analysis. Determination of Metals in Drinking, Mineral, Natural and Waste Water and Precipitation Using Atomic Absorption Method* (in Russian).
7. *RD 52.10.243-92. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu morskikh vod* [Guidance Document 52.10.243-92. Manual on Chemical Analysis of Sea Water].

Bogolitsyn Konstantin Grigoryevich

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov;
Institute of Ecological Problems of the North,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

Malkov Aleksey Valeryevich

Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Ivanchenko Nikolay Leonidovich

Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Kosheleva Anna Evgenyevna

Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Kashina Evgeniya Mikhailovna

Postgraduate Student, Institute of Theoretical and Applied Chemistry,
Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

**EVALUATION OF LEAD AND MERCURY CONTENT IN THE WHITE
AND BARENTS SEAS**

Concentrations of lead and mercury in the White and Barents Seas were determined by atomic absorption spectrometry. Lead distribution along hydrologic sections is presented. It is shown that mercury content is insignificant and equal in almost all areas of the cuts.

Keywords: *heavy metals, lead, mercury, atomic absorption spectroscopy, sea water.*

Контактная информация:

Боголицын Константин Григорьевич

Адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17

e-mail: bogolitsyn@iepn.ru

Малков Алексей Валерьевич

Адрес: 163002, г. Архангельск, ул. Северодвинская, д. 14

e-mail: a.malkov@narfu.ru

Иванченко Николай Леонидович

Адрес: 163002, г. Архангельск, ул. Северодвинская, д. 14

e-mail: n.ivanchenko@narfu.ru

Кошелева Анна Евгеньевна

Адрес: 163002, г. Архангельск, ул. Северодвинская, д. 14

e-mail: a.kosheleva@narfu.ru

Кашина Евгения Михайловна

Адрес: 163002, г. Архангельск, ул. Северодвинская, д. 14

e-mail: e.kashina@narfu.ru

Рецензент – *Шпигун О.А.*, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заместитель заведующего кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова