

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ И АРТЕФАКТОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА ОЦЕНКУ КАЧЕСТВА РЕЧНЫХ ВОД ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ НА ПРИМЕРЕ РЕК ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РФ

Шулькин В.М.,

*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток*

**Аннотация.** Проведена оценка возможного занижения концентрации растворенных и коллоидных форм химических элементов от Li до U в реках юга ДВ РФ вследствие кольматации мембранных фильтров 0.45 мкм при фильтрации 100-200 мл речной воды. Показано, что при фильтрации 100-200 мл потери до 88-95% наблюдаются для Fe, Al, Ti, РЗЭ, Sc, Zr, Hf, Th, Уровень содержания взвеси и её гранулометрический состав, а также сезонные изменения этих параметров являются главными природными факторами, контролирующими кольматацию и масштаб недооценки концентрации растворенных и коллоидных форм этих металлов. Макро-ионы, биогенные соединения и широкий ряд микроэлементов (Li, Be, B, As, Ni, Cu, Cd, Ba, Sr, Rb, Mo, U) не реагируют на кольматирование мембран после фильтрации 200-300 мл пробы.

**Ключевые слова:** *речные воды, химический состав, артефакты пробоподготовки растворенные и коллоидные формы химических элементов, Дальний Восток России*

## INFLUENCE OF NATURAL FACTORS AND ARTIFACTS OF SAMPLE PREPARATION ON THE ASSESSMENT OF RIVER WATER QUALITY BY CHEMICAL COMPOSITION ON THE EXAMPLE OF RIVERS AT THE SOUTH OF RUSSIAN FAR EAST.

Shulkin V.M.

*Pacific Geographical Institute FEBRAS*

**Abstract.** An assessment of the possible underestimation of the concentration of dissolved and colloidal forms of chemical elements from Li to U in the rivers of the Russian Far East due to clogging of membrane filters 0.45  $\mu\text{m}$  when filtration of 100-200 ml of river water was carried out. It is shown that with filtration of 100-200 ml, losses of up to 88-95% are observed for Fe, Al, Ti, REE, Sc, Zr, Hf, Th. The amount of suspended solids and its grain size composition, as well as seasonal changes in these parameters are the main natural factors controlling the clogging and the scale of underestimation of the concentration of dissolved and colloidal forms of these metals. Macro-ions, biogenic compounds and a range of trace elements (Li, Be, B, As, Ni, Cu, Cd, Ba, Sr, Rb, Mo, U) do not respond to membrane clogging after filtration of 200-300 ml river water.

**Key words:** *chemical composition of river waters, artefacts of the sample preparation, dissolved and colloidal forms of elements, Russian Far East*

**Введение.** Химический состав речных вод является базовой характеристикой при оценке их качества как природного ресурса. При этом оценка проводится сравнением с предельно допустимыми концентрациями ПДК, утвержденными для всей территории РФ [1]. Для многих компонентов, в частности, металлов и металлоидов, предусмотрено определение концентрации их растворенных форм, получаемых чаще всего после фильтрации воды через фильтры с размером пор 0.45 мкм [2]. При этом фракция <0.45 мкм включает в себя не только растворенные (<0.001 мкм), но и коллоидные (0.001-0.45 мкм) формы миграции химических элементов. Кроме того, в ходе этой внешне простой процедуры имеет место ряд артефактов, из которых наиболее трудно учитываемым является кольматация (забивание) пор фильтров.

Кольматация сопровождается уменьшением эффективного диаметра пор и неконтролируемым уменьшением концентрации в фильтрах Fe, Al, Ti, PЗЭ, и других элементов-гидролизатов, для которых характерна миграция в речных водах в составе крупных коллоидов [3].

В регионе ДВ РФ наблюдается повышенный уровень концентрации Fe в природных водах вплоть до превышения ПДК для питьевых вод (300 мкг/л), и тем более рыбохозяйственных ПДК (100 мкг/л). Рыбохозяйственные нормативы по Al (40 мкг/л) также нередко превышены в речных водах региона. Во многих случаях повышенный уровень этих металлов обусловлен природными факторами, и необходимо это учитывать при оценке качества водных ресурсов. ПДК по редкоземельным элементам и рассеянным элементам-гидролизатам ещё в стадии разработки, но их потенциальная токсичность на фоне растущего использования во многих высокотехнологичных производствах не вызывает сомнения [5]. Поэтому получение достоверных данных о концентрации растворенных форм химических элементов, реагирующих на кольматацию, в речных водах, является актуальной и важной задачей для оценки качества водных ресурсов.

Эффект кольматации известен более 30 лет [6], однако масштабы его влияния на оценку качества речных вод и факторы, контролирующие кольматацию, изучены недостаточно [4]. Альтернативным методом разделения взвешенных и коллоидных форм является центрифугирование, но её применение имеет ряд своих ограничений. Ситуация осложняется тем, что химический состав речных вод в бореальной зоне, а также содержание взвеси, контролирующей кольматацию, подвержены значительной сезонной изменчивости. Целью данной работы является оценка влияния предварительной обработки проб, прежде всего фильтрации, на определение качества речных вод по концентрации металлов, а также характеристика зависимости этого влияния от сезонных вариаций химического состава и водного режима рек юга Дальнего Востока РФ, включая Амур и Уссури.

**Материалы и методы.** Исследование проводилось на примере следующих рек юга Дальнего Востока, разных по размеру, ландшафтной структуре водосборов и уровню антропогенной нагрузки: Туманная, Нарва, Амба, Раздольная, Уссури, Б.Уссурка, Бикин, Амур. Реки Туманная и Раздольная дренируют водосборы площадью 33,7 и 16,8 тыс. км<sup>2</sup>, соответственно, со значительной долей агроландшафтов. Кроме того, на их берегах расположены крупные населённые пункты с соответствующими промышленными и коммунальными стоками. Реки Нарва и Амба – чистые горные реки с площадью бассейнов 200-300 км<sup>2</sup> дренируют малоосвоенные горно-таежные ландшафты юго-запада Приморья. Реки бассейна Уссури: Уссури, Б.Уссурка и Бикин имеют площади водосборов 21,4-29,5 тыс. км<sup>2</sup> с преобладанием малоосвоенных горно-таежных ландшафтов в верхнем течении. В среднем течении р. Уссури и Б.Уссурка имеет место точечная антропогенная нагрузка, а в нижнем течении р. Бикин распространены обширные заболоченные пойменные ландшафты – мари. Кроме того, изучали воды среднего течения р. Амур - крупнейшей реки региона с водосбором более 2 млн км<sup>2</sup>, включающим все многообразие ландшафтов от степей с высокой долей агроландшафтов в бассейне р. Сунгари в КНР до горной тайги с очагами многолетней мерзлоты в бассейнах рек Зея и Бурея в РФ.

Водность рек бореальной зоны, которая определяет минерализацию и химический состав речных вод, а также содержание в них взвеси, демонстрирует выраженную сезонную изменчивость. Поэтому изучались пробы, отобранные в наиболее контрастные водные режимы: осеннюю и зимнюю межень, весеннее половодье, во время летних муссонных паводков. Пробы отбирали в отмытые полиэтиленовые емкости со всеми предосторожностями во избежание контаминации во время отбора, транспортировки и обработки.

Отобранные пробы разделяли на несколько аликвот при интенсивном перемешивании. Аликвоту (0.3-0.4 л) фильтровали через капсульный фильтр Pall GWV 0.45 мкм мало

подверженный коагуляции из-за большой площади фильтрующей поверхности (700 см<sup>2</sup>). Результат, полученный при анализе этого фильтрата, рассматривали как неискаженный. Вторую аликвоту 0.5-1 л фильтровали через предварительно взвешенные мембранные фильтры Millipore Durapore 47 мм (площадь фильтрации 15 см<sup>2</sup>) с размером пор 0.45 мкм для определения содержания взвеси гравиметрически. При этом первые 300-500 мл фильтровали последовательно порциями по 100 мл и каждый фильтрат анализировали как отдельную пробу для оценки влияния коагуляции.

РОУ определяли высокотемпературным каталитическим окислением на приборе Shimadzu TOC-V срп. Анионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> определяли методом ионной хроматографии на Shimadzu LC-10. Содержание взвеси (SS) оценивали взвешиванием фильтров до и после фильтрации 0.5-1.0 л проб воды и высушивания при 85°C. В фильтратах, подкисленных азотной кислотой до pH=1, определяли концентрацию элементов от Li до U методом ИСП-МС анализа на приборе Agilent 7700 (ЦКП ДВГИ ДВО РАН).

**Результаты и их обсуждение.** Электропроводность вод, отражающая минерализацию, увеличивалась от 37-52 мкС/см в реках бассейна Уссури и фоновых реках юго-западного Приморья до 74-180 мкС/см в реках Туманная и Раздольная. То есть, даже антропогенно нагруженные реки региона остаются ультрапресными по химическому составу. Концентрация нитратов также является показателем хозяйственной нагрузки на водосбор и увеличивается от 0.04-0.45 мгN/л в фоновых реках до 0.37-1.65 мгN/л в Раздольной и Туманной, указывая на умеренное загрязнение. Максимальная минерализация и концентрация нитратов характерно для зимней межени, отражая увеличение роли грунтовых более минерализованных вод. Концентрация растворенного органического углерода (РОУ), напротив, повышена в период летних паводков, в соответствии с доминированием распределенного поверхностного стока как главного источника РОУ.

Результаты химического состава фильтратов, полученных в ходе экспериментов с пробами воды типичных рек юга Дальнего Востока РФ показали, что с точки зрения масштаба влияния предварительной обработки проб речной воды, все химические элементы, определяемые в фильтратах, можно разделить на три группы. В первую группу входят макро-ионы (K, Na, Ca, Mg, SO<sub>4</sub>, Cl), биогенные соединения (нитраты, силикаты и РОУ), и большая группа микроэлементов (Li, Be, B, As, Ni, Cu, Cd, Ba, Sr, Rb, Mo, U) определяемая концентрация которых практически не зависит от степени коагуляции фильтров, и изменения размера пор от 0.45 до 1.0 мкм (рис. 1а, б, в – пример для Mo, Sr, Cu).

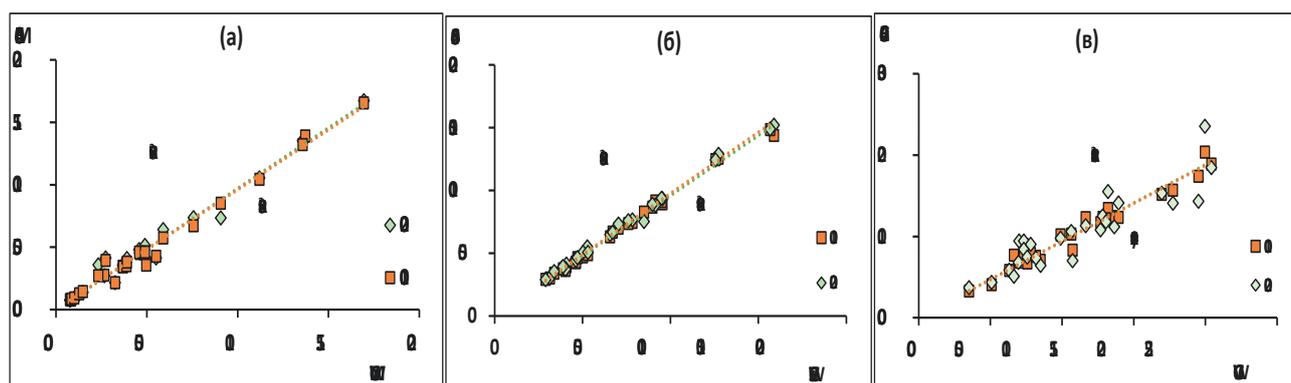


Рис. 1. Сравнение концентрации (мкг/л) Mo, Sr, Cu в фильтратах 100 мл и 200 мл через мембранный фильтр 0.45 мкм и в фильтратах через капсульный фильтр GWV 0.45 мкм; приведены отношения  $Me_{\text{мембр}}/Me_{\text{капсул}}$  для всех рек.

Несмотря на разнообразие химических свойств этих элементов, их объединяет доминирование в речных водах растворенных форм или форм, связанных с очень мелкими коллоидами 0.001-0.007 мкм. Вероятно, растворенные и мелкие коллоидные формы

проходят даже коагулированные мембраны после фильтрации 100-300 мл изученных речных вод. Важная роль мелких коллоидов в речных водах доказана методами ультрафильтрации и диализа для РОУ, а также для Си и ряда других микроэлементов [7]. Независимость от способа фильтрации наблюдалась во всех изученных реках и сезонах. Таким образом, анализ уровня загрязнения природных вод химическими элементами первой группы методически обоснован, и не представляет принципиальных трудностей, при соблюдении общих правил работы при анализе микроэлементов.

Вторая группа включает группу редкоземельных элементов РЗЭ (от La до Lu), а также рассеянные элементы-гидролизаты Zr, Hf, Sc, Th. Для этих элементов наблюдается достаточно близкая концентрация в фильтратах через капсульные фильтры 0.45 мкм и после фильтрации первых 100 мл через мембраны 0.45 мкм 47 мм (рис. 2а, б, в – пример Се, Ду, Th). Однако, уже после фильтрации 200 мл пробы концентрация этих элементов в фильтратах может уменьшаться на 50-80% по сравнению с первыми 100 мл и с фильтратами через капсульные фильтры (рис. 2г, д, е). Соответственно, при фильтрации через мембранные фильтры возможно получение заниженных данных о концентрации растворенных и коллоидных форм <0.45 мкм этих элементов в речных водах. Масштаб потерь РЗЭ и элементов-гидролизатов при фильтрации зависит от скорости и степени коагуляции мембранных фильтров, что в свою очередь, контролируется, в первую очередь, содержанием взвеси [3]. Поэтому потери при фильтрации значительно варьируют между реками: наиболее выражены при анализе вод р. Раздольной (80% для Th, и 74% Се) и меньше для рек бассейна Уссури и Амура (31% для Th и 26% для Се). Кроме того, наблюдаются закономерное снижение потерь при фильтрации в ряду редкоземельных элементов от легких (La-Eu) к тяжелым (Gd-Lu). Так, для Се – представителя легких РЗЭ потери при фильтрации составляют в среднем 48%, а для Ду – представителя тяжелых РЗЭ – 20% (рис. 2г и 2д). Это согласуется с установленным фактом тяготения легких РЗЭ к крупным коллоидам оксигидратов Fe, а тяжелых – к мелким органическим коллоидам [7].

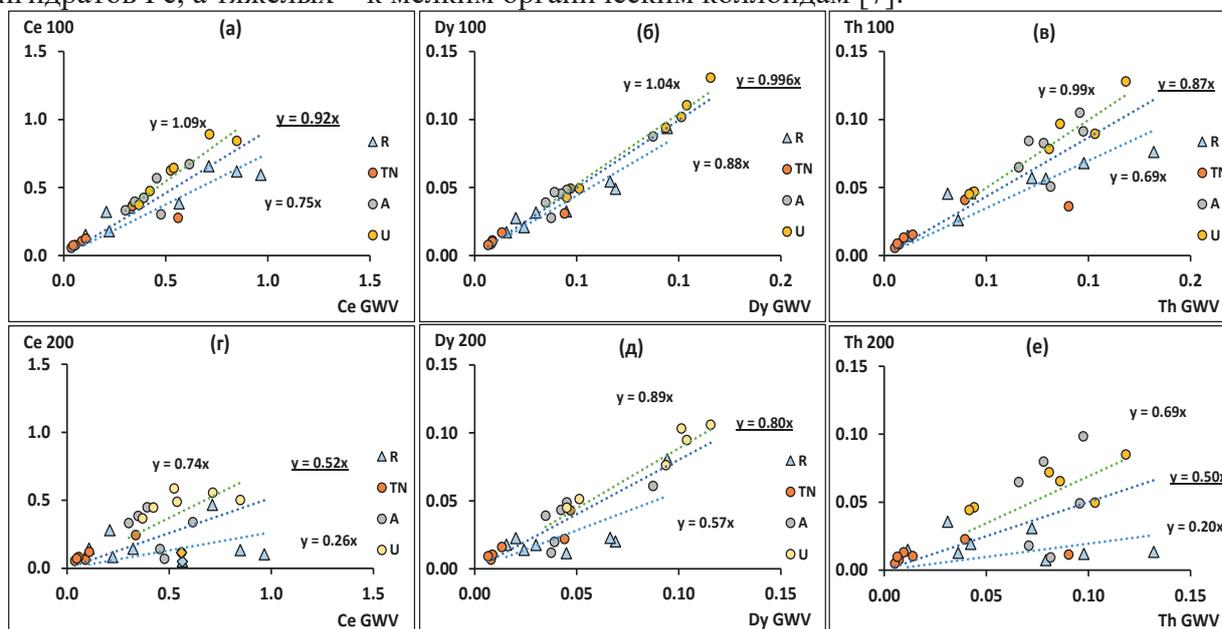


Рис. 2 Сравнение концентрации (мкг/л) Се, Ду, Th в фильтратах первых 100 мл через мембранный фильтр 0.45 мкм (а), (б), (в), и 200 мл через тот же фильтр (г), (д), (е), и в фильтратах через капсульный фильтр GWV 0.45 мкм; приведены отношения  $Me_{\text{мембр}}/Me_{\text{капсул}}$  для отдельных групп рек, подчеркнуто среднее отношение  $Me_{\text{мембр}}/Me_{\text{капсул}}$  для всех рек.

В третью группу входят Fe, Al, Ti – металлы с максимальной долей крупных коллоидных форм в общем балансе содержания в речных водах, и, соответственно, наиболее подверженные влиянию коагуляции при фильтровании через мембранные фильтры.

Поэтому даже после фильтрации 100 мл пробы через мембранный фильтр 0.45 мкм, концентрация этих металлов оказывается в среднем на 19-36% меньше, чем в фильтратах через капсульный фильтр (рис. 3а, б, в). При этом для р. Раздольной с большей мутностью, и, соответственно, с более выраженной коагуляцией, потери составляют 32-43%, а для более чистых рек бассейна Уссури и Амура – лишь 2-10%. Таким образом, природные вариации содержания взвеси в речных водах ведут к различной интенсивности коагулирования, и вариациям потерь Fe, Al, Ti от практического отсутствия до трети даже после фильтрования первых 100 мл пробы. Однако после фильтрации 200 мл пробы через мембрану наблюдается существенное снижение концентрации Fe, Al, Ti по сравнению с фильтратом через капсульный фильтр во всех реках (Рис. 3г, д, е). Значительная разница между более чистыми реками бассейна Уссури и Амура (41-63% потерь) с одной стороны, и р. Раздольной (95-88%) с другой – сохраняется. Средняя величина потерь составляет для Fe, Al, Ti – 63, 87, 82%, соответственно.

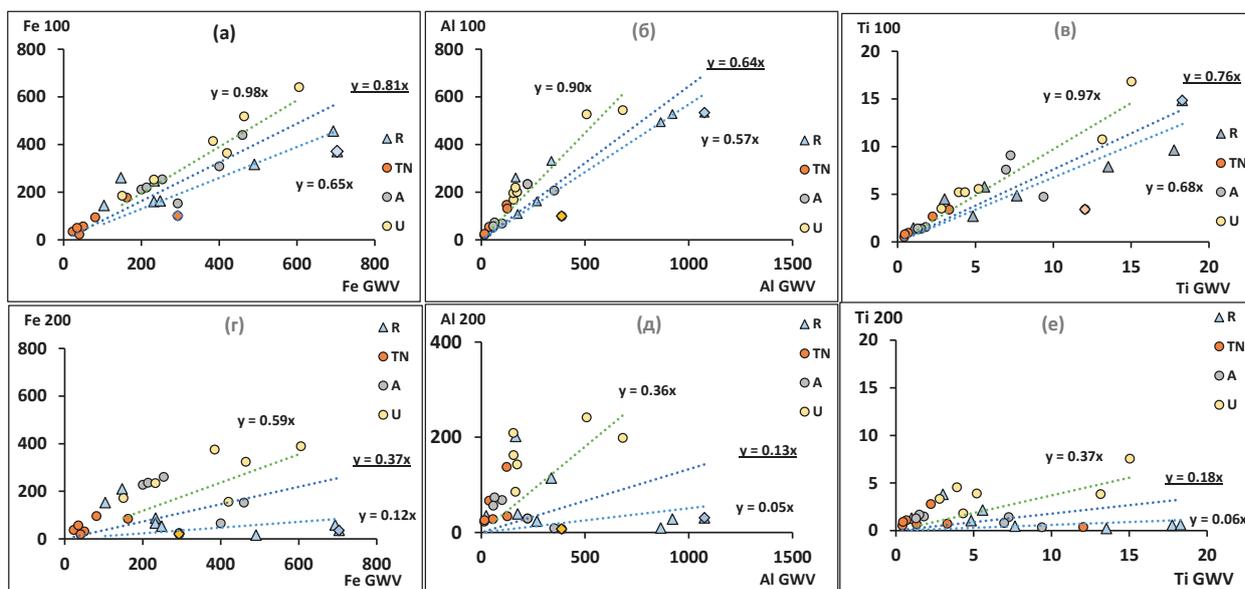


Рис. 3 Сравнение концентрации (мкг/л) Fe, Al, Ti в фильтратах первых 100 мл через мембранный фильтр 0.45 мкм (а), (б), (в), и 200 мл через тот же фильтр (г), (д), (е), и в фильтратах через капсульный фильтр GWV 0.45 мкм; приведены отношения  $M_{\text{мембр}}/M_{\text{капсул}}$  для отдельных групп рек, подчеркнуто среднее отношение  $M_{\text{мембр}}/M_{\text{капсул}}$  для всех рек.

**Выводы.** Процедура фильтрации речных вод, проводимая в ходе их подготовки к химическому анализу сопровождается трудно учитываемым занижением концентрации в фильтратах элементов-гидролизатов Fe, Al, Ti, Sc, Zr, Hf, Th, РЗЭ вследствие коагуляции мембран 0.45 мкм при фильтрации более 100 мл пробы. Соответственно, для определения концентрации растворенных и коллоидных форм этих металлов необходим строгий контроль процедуры фильтрации.

Для Fe, Al, Ti потери при коагуляции возможны даже при фильтрации 100 мл, если как в р. Раздольной, содержание взвеси более 20 мг/л и она имеет пелитовый состав. Для РЗЭ и Sc, Zr, Hf, Th использование фильтратов после первых 100 мл не дает заметных ошибок в определении растворенных и коллоидных форм.

Содержание взвеси и её гранулометрический состав являются главными факторами, контролирующими скорость коагуляции мембран. Поэтому в реках бассейна Уссури, а также в чистых горных реках юго-запада Приморья, содержащих обычно менее 20 мг/л взвеси, влияние коагуляции меньше, чем в реках Раздольная, Туманган и Амур, имеющих как правило более 30 мг/л взвеси. В соответствии с сезонным ходом водности и содержания

взвеси, влияние на правильность определения концентрации растворенных и коллоидных форм элементов-гидролизатов наиболее заметно в периоды весеннего половодья и летних паводков. Реки с преобладанием пелитового материала в твердом стоке (р. Раздольная) имеют более высокую вероятность ошибок за счет коагуляции по сравнению с реками, где во взвеси доминируют более грубые алевритовые частицы (р. Туманная).

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-27-00029).

### Литература

1. ГН 2.1.5.2280-07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М: Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2007.
2. РД 52.24.353 – 2012. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Росгидромет, ГХИ, 2012. 35 с.
3. Шулькин В.М., Богданова .Н., Еловский Е.В. (2022) Влияние коагулирования фильтров на определение концентрации истинно-растворенных и коллоидных форм миграции химических элементов в речных водах. *Вод. ресурсы.* 49 (1). 91-102.
4. Horowitz, A. J. (2013) A review of selected inorganic surface water quality-monitoring practices: are we really measuring what we think, and if so, are we doing it right? *Environmental Science & Technology*, 47, 2471–2486.
5. Liu S., Wang Y., Zhang R., Guo G., Zhang K., Fang Y., Feng C., Li H. (2022) Water quality criteria for lanthanum for freshwater aquatic organisms derived via species sensitivity distributions and interspecies correlation estimation models. *Ecotoxicology*, 31:897–908
6. Morrison, M., Benoit, G. (2001). Filtration artifacts caused by overloading membrane filters. *Environmental Science & Technology*, 35, 3774–3779.
7. Pokrovsky, O.S., Viers, J., Shirokova, L.S., Shevchenko, V.P., Filipov, A.S., Dupre, B. (2010) Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chem. Geol.* 273, 136–149.