Белгородский государственный университет

А.Н. Петин, М.Г. Лебедева, О.В. Крымская

АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Допущено Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 020804 – геоэкология

Белгород
2006

УДК 556.18+349.6
ББК 26.220.8Я73+67.407.03Я73
П29

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
Белгородского государственного университета

Рецензенты:
О.В. Дудник – руководитель Межрегионального территориального управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Центрально-Черноземных областей;
М. В. Кумани – д-р с.-х. наук, проф. кафедры физической географии и геоэкологии Курского государственного университета;
О.П. Лукашева – канд. геогр. наук, зав. каф. физической географии и геоэкологии Курского государственного университета

Петин А.Н.
П 29 Анализ и оценка качества поверхностных вод: учеб. пособие / А.Н. Петин, М.Г. Лебедева, О.В. Крымская. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. – 252 с.

ISBN 5-9571-0249-0

В учебном пособии рассмотрены основные методы и методики анализа и оценки качества поверхностных вод. Особое место отведено организации мониторинга водных объектов.

Для студентов вузов, обучающихся по экологическим и географическим специальностям, специалистам природоохранных и водохозяйственных организаций, а также для широкого круга читателей, интересующихся экологической проблематикой.

УДК 556.18+349.6
ББК 26.220.8Я73+67.407.03Я73

ISBN 5-9571-0249-0
© Петин А.Н., Лебедева М.Г., Крымская О.В., 2006
© Белгородский государственный университет, 2006

Содержание

Введение 4
1. Водоемы и показатели качества воды 5
1.1. Разнообразие континентальных водоемов 5
1.2. Показатели экологического состояния и качества поверхностных вод 11
1.2.1. Температура воды 11
1.2.2. Органолептические показатели 14
1.2.3. Гидрохимические показатели 22
1.2.4. Минеральный состав 27
1.3. Растворенный кислород 71
1.3.1. Биохимическое потребление кислорода (БПК) 80
1.3.2. Окисляемость, или и химическое потребление кислорода 86
1.3.3. Бихроматная окисляемость (ускоренный метод) 93
1.4. Металлы в воде 95
2. Анализ и оценка качества воды 108
2.1. Полевые методы анализа 108
2.1.1 Особенности выполнения анализа колориметрическим методом 110
2.1.2. Особенности выполнения анализа титриметрическим методом 112
2.1.3. Система контроля правильности и точности результатов 114
2.1.4. Меры безопасности при выполнении анализов 116
2.1.5. Отбор проб воды и их консервация 120
2.2. Гидробиологические методы анализа 126
2.3. Комплексная оценка качества воды 136
3. Организация мониторинга водных объектов 145
3.1. Нормирование качества природных вод 145
3.1.1. Качество вод и виды водопользования 147
3.2. Государственный экологический мониторинг в РФ 149
3.2.1. Установление местоположения створов в пунктах наблюдения 152
3.2.2 Программаы наблюдения за качеством воды 154
3.3. Общественный экологический мониторинг 159
4. Особенности качества воды в реках Центрально-Черноземного региона 172
4.1. Общая характеристика речной сети 172
4.2. Оценка загрязнения поверхностных вод 183
4.2.1. Черноморский гидрографический район 183
4.2.2. Азовский гидрографический район 186
4.2.3. Бассейн Каспийского моря 197
4.3. Влияние загрязняющих веществ на здоровье 201
Литература 206
Приложения 210
Словарь терминов 245

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водоемов в широком смысле слова – существенное изменение свойств воды в процессе деятельности человека. В основном эти изменения сводятся к сбросу в воду отходов жизнедеятельности человека, бытовых и производственных, то есть водных растворов детрита, навоза, минеральных удобрений и нефтепродуктов. В основном подобные вещества в водоемах были и не по названным причинам, но в небольшой концентрации. Для живых организмов органика и биогены – источник питания, а не просто загрязнители, и реакция на них неоднозначна. Одни водные организмы бурно развиваются и дают вспышку численности; другие, наоборот, перестают размножаться, расти и постепенно исчезают.

Качество воды – это характеристика состава и свойств воды, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования. Качество воды оценивается комплексом разнообразных показателей. Большинство показателей применяется для оценки воды любого происхождения и назначения. Однако в зависимости от степени загрязненности воды и вида водопользования число и набор показателей, достаточных для характеристики ее качества, может существенно изменяться. Основными показателями качества воды являются ионный состав, общее солесодержание, цветность, запах и вкус, жесткость, щелочность, содержание железа, марганца и некоторых других элементов.

Интерес к контролю качества воды в настоящее время неуклонно растет, что обусловлено несколькими причинами, среди которых – продолжающееся загрязнение окружающей среды и востребованность информации о качестве окружающей среды со стороны широких слоев общественности. Введение вопросов контроля окружающей среды в образовательные программы учебных заведений разного ранга также значительно расширяет круг лиц, заинтересованных в соответствующей литературе.

По своей структуре данное учебное пособие состоит из четырех логически связанных глав, посвященных характеристике основных показателей качества природных вод, их анализу и оценке, организации мониторинга водных объектов и региональной характеристике качества речных вод на примере Центрально-Черноземного региона.

1. ВОДОЕМЫ И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

1.1. РАЗНООБРАЗИЕ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДОЕМОВ

Тип водоема определяет сочетание факторов среды, действующих на сообщество организмов, населяющих этот водоем. Основных типов водоемов не очень много, их классификация строится на том, что они бывают пресными либо солеными, большими и маленькими, текучими и стоячими.

В целом стоячие водоемы возникают во всех достаточно крупных впадинах суши; текучие – в долинах, ими же и промытых. Бессточные стоячие водоемы при долгом существовании, как правило, становятся солеными (таков Мировой океан, и ряд крупных озер, особенно в засушливых областях); проточные – почти всегда остаются пресными.

Реки. Рекой называется водный поток, протекающий в естественном русле и питающийся за счет поверхностного и подземного стоков речного бассейна. Главная особенность – наличие течения, которое выносит и переотлагает частицы ила, детрита и песка, формирует донные субстраты и перемешивает воду. Как правило, в реках относительно небольшая глубина, достаточно света и кислорода. Течение постоянно смывает с берегов почву, детрит, опад и растворенные в воде соли. Загрязнения воды в реке собираются со всего водосбора (поэтому по состоянию реки можно судить о загрязнителях целого района), но не накапливаются, а постоянно проносятся дальше (в отличие от озер и прудов).

Особенности самой жизни: мало планктона, он несется вместе с течением, видоизменяясь по пути. Бентос и макрофиты так или иначе приспосабливаются к течению и привыкают пользоваться большим количеством растворенного кислорода. Плавающих макрофитов мало, но хорошо растут укореняющиеся растения (ежеголовка, рдесты, лютики, омежник, стрелолист, кубышка).

Очень многое зависит от силы течения. Если течение быстрое (более 0,5 м/с), детрит и ил на дне не залеживаются, обнажаются камни и галька (каменистый перекат). Организмы или надежно прикрепляются к чему-нибудь, или очень хорошо плавают. При скоростях течения выше 3-5 м/с сообщество бентоса на камнях практически не развивается.

При более слабом течении отлагается песок – образуются песчаные перекаты. В местах с медленным течением (в плесах и омутах) взвешенные частицы выпадают в осадок, дно покрывается рыхлыми субстратами, они часто пышно зарастают макрофитами, у берегов течение

почти сходит на нет – флора и фауна близки к озерным. Течение здесь уже не давит, но создает некоторое перемешивание воды, насыщая все биотопы кислородом – и жизнь, как правило, весьма богата.

Ручьи и истоки рек. Ручьи – водотоки малых размеров, не вполне четко отделенные от рек и часто представляющие их истоки. У ручьев, как правило, недоразвитые долины в виде оврагов или балок (обычно нет зоны аккумуляции, а только вымывания, нет нормальных меандров и стариц). Малый размер обусловливает резкие сезонные и погодные колебания уровня воды, силы течения и самой проточности. Уклон русла часто довольно большой (поскольку долина не выработана), но скорость течения все равно мала (при малой глубине – велико сопротивление дна), и жесткие субстраты могут не обнажаться. Иногда (по осени) русла ручьев целиком заполняет листовой опад; зато макрофиты чаще всего отсутствуют. Освещенность определяется не глубиной, а наличием деревьев по берегам и вообще очень многое зависит от окружающей местности (питание, принос органики, характер долины). Из всех водоемов ручей в наибольшей степени связан с наземной экосистемой.

Ручьи часто бывают временные или периодически распадающиеся на серии луж. Обычно в них почти нет планктона, и вообще мало своих продуцентов. Органика в основном внешняя (аллохтонная) – смывается с суши и падает с деревьев. Единственная группа собственных продуцентов – водоросли-обрастатели донных субстратов. Донные субстраты бывают любыми, но часто отдельные субстраты лежат такими мелкими пятнами, что не образуют собственных сообществ бентоса. Фауна специфическая и различная для постоянных ручьев с грунтовым питанием, пересыхающих и «распадающихся» ручьев.

По питанию ручьи можно разделить на несколько групп:

1. Ручьи с преобладающим грунтовым питанием – уже прорыли свою долину до водоносного горизонта, и вода в них поступает более или менее постоянно. Такие ручьи (имеющие родники) обычно не замерзают зимой и не пересыхают летом, именно в них развиты специфические ручьевые (реокренные) сообщества, несколько сходные с таковыми рек (хотя набор видов в них в основном другой).

2. Ручьи с болотным питанием – вытекают из понижений местности, где застаивается дождевая вода. Питание их не столь постоянно, течение обычно слабое, фауна формируется из видов, присущих заболоченным лужам и устойчивых к пересыханию. В более крупных из таких ручьев иногда пышно развивается водно-болотная растительность.

3. Ручьи с дождевым питанием – не имеют явного истока, но служат коллектором всех вод, стекающих по поверхности земли. Они при нашем климате эфемерны – существуют несколько часов или дней после сильного дождя, затем пересыхают. Фауна их состоит из почвенных жи-

вотных, устойчивых к затоплению, и немногих водных микроорганизмов, устойчивых к длительному высыханию. Макрофауна и планктон чаще всего отсутствуют вообще.

Характер питания, течения и фауны ручья, а потом и реки изменяется вдоль его долины – сначала довольно быстро, потом медленно и плавно. Закономерности постепенной смены условий вдоль течений рек связаны с увеличением размера реки и расстояния от истока.

Ручей чаще всего вытекает из полупостоянной заболоченной лужи (то есть питается мягкой болотной водой, время от времени пересыхает и несет соответствующую фауну луж). Затем вода постепенно промывает себе долину и разгоняется, уклон русла возрастает, но ручей остается пересыхающим. Фауна луж беднеет и исчезает, остается всего несколько видов, устойчивых ко всему. Наконец, долина ручья подрезает уровень грунтовых вод, в русле появляются родники и с ними – постоянное питание жесткой водой, и сразу возникает настоящая ручьевая фауна. Дальше, постепенно углубляясь, ручей течет все быстрее, в русле перестают залеживаться детрит и опад, появляются песчаные и каменистые перекаты со своей фауной, мягкие грунты оттесняются к берегам. На протяжении нескольких километров образуется быстрая речка с каменистыми бурными перекатами и песчаными плесами. А потом, обычно при ширине русла 5-10 метров долина перестает углубляться – речка приближается к уровню, на котором находится ее устье (базис эрозии), уклон русла падает, течение замедляется, в плесах отлагаются ил и детрит. Вследствие разложения детрита в русле вода насыщается биогенными элементами, а вследствие расширения русла и долины деревья над речкой расступаются, и увеличивается освещенность. Появляются благоприятные условия для роста макрофитов, которые заселяют в первую очередь перекаты и прибрежья. Диатомовые обрастания камней постепенно уступают место высшим растениям.

Еще ниже, при дальнейшем уменьшении уклона русла и накопления наносов, каменистые перекаты сменяются песчаными. Заросли растений становятся еще больше, но в основном оттесняются к берегам. Наконец, в низовьях крупных равнинных рек скорость течения падает настолько, что на огромных пространствах дна начинает накапливаться ил, подобно дну озер и водохранилищ.

Большинство рек, в отличие от ручьев, имеют смешанное питание – в них стекают воды со всех окрестных болот, родников, прудов и все поверхностные воды. Поэтому они меньше различаются между собой, чем ручьи (чем крупнее реки, тем больше они имеют общих черт между собой и тем меньше зависят от окружающей местности).

Ключи и родники. Это водоемы, связанные с выходом на поверхность грунтовых вод из-под земли. Чаще всего встречаются на склонах

гор и в долинах рек. Мелкие родники – истоки многих ручьев. Условия жизни в родниках весьма постоянны – вода не пересыхает, довольно холодная (но не замерзает), жестка (поскольку из земли) и бедна органикой. Часто вода родников богата чем-нибудь специфичным – вроде солей железа, иногда подогрета вулканической деятельностью.

Озера. Естественные водоемы с замедленным водообменом, на дно которых почти не проникает свет, и макрофиты растут только у берегов. Питание чаще всего смешанное: грунтовое (из подземных родников) и поверхностное (с впадающими ручьями и реками). Обычно, чем больше по площади озеро, тем большую роль играет поверхностное питание и меньшую – грунтовое. Все мягкие грунты в крупных озерах смываются на большую глубину и образуют илистую подушку на дне, нарастающую со временем. Все озера постепенно заполняются грунтом и органикой; малые озера живут сотни и тысячи лет, крупные – иногда и миллионы лет.

У озер большая, хорошо освещенная пелагиаль – и великолепно развито сообщество планктона, а также комплекс пелагических планктоноядных рыб.

Крупные озера летом не прогреваются до дна, но расслаиваются: теплая вода легче и остается наверху, перемешиваясь ветром, холодная, слабо освещенная – лежит внизу. Между слоями, на глубине около 2-5 метров пролегает термоклин – зона температурного скачка и резкой смены плотности воды. Полное перемешивание воды происходит весной – когда вода нагревается и осенью – когда она остывает. Как правило, основная жизнь сосредоточена над термоклином, где много света и тепла. Возможны варианты: в эпилимнионе (выше термоклина) кончаются биогены, и в планктоне наступает голод, прекращающийся только с осенним перемешиванием.

Свежепоявившиеся озера имеют минеральное дно (из песка и камней), очень бедны любой органикой и богаты кислородом. Такие озера называются олиготрофными. Постепенно зарастая, озера меняют внешний вид и внутреннее содержание. Увеличивается количество органических отложений на дне, постепенно накапливаются минеральные вещества (биогены) в воде, больше становится водной растительности – больше корма для животных; больше становится и животных. Но резко возрастает и расход кислорода. Это стадия мезотрофных озер, а потом – эвтрофных, когда максимально обилие жизни. Потом наступает переломный момент, начиная с которого лимитирует уже не количество корма, а количество растворенного кислорода. Когда кислорода не хватает на окисление органики на дне, там начинает интенсивно накапливаться неперегнивший детрит – торф, а биогены перестают возвращаться в воду, она становится мягкой и кислой. Из растений начинает пре-

обладать мох сфагнум, быстро отлагающий новые слои торфа и еще больше закисляющий воду. Большинство животных и многие макрофиты вымирают. Это стадия дистрофного озера – с бурой торфянистой водой, затянутого с берегов сфагновой сплавиной. Наконец, озеро зарастает совсем, превращаясь в торфяное болото и исчезает как водоем – поверх него вырастает лес.

Водохранилища. Так называют крупные искусственные стоячие водоемы, создаваемые с помощью запруд (плотин) на реках. Сукцессия водохранилищ резко отличается от озерной. С самого начала при создании плотины водой заливается участок плодородной суши – леса, поля и луга вдоль бывшей реки. Все это вымирает и начинает резко гнить. Вода сначала несколько лет тухнет от бактерий, потом их съедают, но биогенов все равно много, развиваются водоросли, и водохранилище почти сразу становится эвтрофным. Но берега при этом могут оставаться голыми и прибойными еще десятки лет, пока их не освоит водная флора, а с ней – фауна. Быстрее всего зарастают тихие заливы.

В дальнейшем трофность водохранилища определяется во многом питающей его рекой. Если река богата биогенами, в водохранилище их тоже хватает. Терморежим зависит от стока воды в плотине: если слив верхний, то вода остается холодной и быстро идет заиливание; если слив нижний (что делают чаще), в водохранилище скапливается более теплая и богатая кислородом вода, зато ниже течет очень холодная река.

Пруды и малые озера. Стоячие водоемы небольших размеров, причем искусственные (пруды) в нашем регионе гораздо более распространены, чем естественные. От озер они отличаются искусственностью создания, от озер и водохранилищ – тем, что их площадь меньше 1км^2; макрофиты могут расти по всей акватории; от водохранилища – тем, что нет управляемых шлюзов на плотине. Пруды могут как питаться грунтовыми водами, так и не иметь к ним выхода.

Пруды, предоставленные сами себе, подвержены быстрому зарастанию – в силу малой глубины. В зависимости от обстоятельств, их покрывают рогоз, тростник, ряска, телорез, водокрас. Дно при этом быстро заиливается, пруд становится эвтрофным, а через несколько десятков лет – дистрофным. Но пруды быстро появляются, большинство из них – молодые, многие человек регулярно чистит и даже спускает, обращая сукцессию вспять до мезо- или эвтрофной стадии. Поэтому в прудах обычно пышно растут макрофиты, преобладает фитофильная тепловодная фауна (вода летом прогревается до дна, термоклина нет) и тепловодные, нетребовательные к кислороду рыбы (карась, карп, ротан).

Лужи. Стоячие водоемы малых размеров, в том числе пересыхающие и промерзающие до дна. Крайнее непостоянство условий не позволяет развиваться нормальной водной растительности, поэтому лужи

слабо зарастают. Выхода к грунтовым водам не имеют, питание преимущественно дождевое и поверхностное. Как правило, лужи наполняются весной талыми водами, бурно живут в начале лета, к концу лета пересыхают; потом с осенними дождями наполняются, замерзают и зимуют под снегом, часто промерзая до дна.

Существует классификация луж по времени обводненности. Так, выделяют лужи эфемерные (пересыхающие летом на 3 и более месяца), периодические (пересыхают на 1-3 месяца) и полупостоянные (пересыхают на срок до 1 месяца и не каждый год). В последнем случае уже развивается водная растительность (болотник, камыш лесной, осока, ряска, рогоз, частуха), и довольно быстро идет заболачивание.

Болота. Болото может появиться двумя способами. Первый – зарастание донными макрофитами и сплавиной стоячих водоемов любой глубины от озер до сырых лощин. Второй способ – естественное заболачивание переувлажненных территорий суши (на суходолах); таким образом образовалось около 90 % болот России. Заболачивание земель обычно происходит, если до грунтовых вод меньше 1 метра. Чаще всего заболачиваются неглубокие плоские понижения водоразделов, на которых поселяются мхи – политрихум, затем сфагнум.

Общие черты болотной жизни: обилие органических веществ и очень слабая проточность, из чего следует регулярная (особенно зимой) кислородная недостаточность. Наиболее действенная классификация болот связана с питанием и гидрохимией их: болота делятся на низинные (с грунтовым питанием) и верховые (с дождевым питанием).

Заросшие макрофитами мелкие водоемы с грунтовым питанием и светлой, богатой биогенами водой – низинные болота. Жизнь в них может быть очень богата, в основном фитофильной фауной (улитки, поденки, стрекозы, клопы, жуки); лимитирует ее наличие кислорода. Поскольку вода очень слабо перемешивается, поверхностные растения заслоняют свет, а гниющих остатков очень много, на дне, как правило, возникает замор (кончается кислород, жизнь вымирает и уходит к поверхности). Тем более, чреваты замором непроточные болота зимой. Летом, когда воды остается мало и она сильно нагревается, тоже все загнивает. Часть фауны поэтому относится к болотам как к лужам – быстро населяет их в благоприятный период и покидает (откладывает покоящиеся яйца) при возникновении замора.

Если же питают водоем в основном дождевые воды, вода в нем становится мягкой и основным растением-зарастателем выступает мох сфагнум – мощный эдификатор всех условий жизни в воде, гарант дальнейшей эволюции водоема в сторону верхового болота. Сфагнум вытягивает в свои клетки почти все оставшиеся в воде ионы металлов (делая ее совсем мягкой), взамен выделяя сульфат-ионы (вода становится ки-

слой, pH снижается до 4-5). Отмирая, сфагнум выделяет гуминовые кислоты – сложные органические вещества, почти не разлагаемые водными гетеротрофами. Именно гумины придают болотным водам бурый цвет. Под сфагновую сплавину почти не проникает кислород, органика там совсем не гниет и накапливается торф (слоем до 1 см в год). Сплавина постепенно затягивает водоем с поверхности, а торф забивает его по всей толщине. Другие макрофиты, за отсутствием в воде биогенов, развиты слабо (в основном это осоки, кувшинки). Живет специфичный планктон (десмидиевые водоросли, кое-какие кладоцеры, коретра), бентос жмется к краю сплавины (в основном личинки комаров, стрекоз, клопы и жуки). Дно покрыто слоем торфа, там живут лишь немногие хирономиды.

Собственно верховые болота – участки переувлажненной суши с преобладающим дождевым питанием и доминированием сфагнума; водных растений и макроживотных там нет. Зато живет специфичный малоизученный мейобентос – тихоходки, клещи и т.п. Характерная флора – сфагнум, береза или сосна (угнетена), багульник, мирт, клюква, подбел, пушица, росянка. Накапливается торф. Собственно, из-за торфа многие верховые болота снова становятся водоемами – торф добывают, а выработанные карьеры заполняются водой.

1.2. ПОКАЗАТЕЛИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ И КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

К важнешим показателям, по значениям которых оценивается экологическое состояние водоема относятся гидрологические, органолептические, гидрохимические, гидробиологические и микробиологические показатели. Все они, за исключением гидрологических, нормативно обеспечены, т.е. имеют соответствующие величины ПДК, ОБУВ и др. Данные по значениям ПДК опубликованы как в учебных изданиях [1, 26, 28], так и в специализированных справочниках [29, 30, 44, 45].

1.2.1. Температура воды

Температура является важной гидрологической характеристикой водоема, показателем возможного теплового загрязнения. Тепловое загрязнение водоема происходит обычно в результате использования воды для отвода избыточного тепла и сбрасывания воды с повышенной температурой в водоем. При тепловом загрязнении происходит повышение температуры воды в водоеме по сравнению с естественными значениями температуры в тех же точках в соответствующие периоды сезона.

Температура воды в водоеме является результатом нескольких одновременно протекающих процессов, таких, как солнечная радиация, испарение, теплообмен с атмосферой, перенос тепла течениями, турбулентным перемешиванием вод и др. Обычно прогревание воды происходит сверху вниз. Годовые и суточные изменения температуры воды на поверхности и глубинах определяются количеством тепла, поступающего на поверхность, а также интенсивностью и глубиной перемешивания. Суточные колебания температуры могут составлять несколько градусов и обычно наблюдаются на небольшой глубине. На мелководье амплитуда колебаний температуры воды близка к перепаду температуры воздуха.

Основные источники промышленных тепловых загрязнений – теплые воды электростанций (прежде всего атомных) и крупных промышленных предприятий, образующиеся в результате отведения тепла от нагретых агрегатов и машин. Электростанции часто сбрасывают в водоемы воду, имеющую температуру на 8-12^{0}С больше, чем забираемая из того же водоема вода. Тепловое загрязнение опасно тем, что вызывает интенсификацию процессов жизнедеятельности и ускорение естественных жизненных циклов водных организмов, изменение скоростей химических и биохимических реакций, протекающих в водоеме. В условиях теплового загрязнения значительно изменяются кислородный режим и интенсивность процессов самоочищения водоема, изменяется интенсивность фотосинтеза и др. В результате этого нарушается, часто необратимо, природный баланс водоема, складываются особые экологические условия, негативно сказывающиеся на животном и растительном сообществе, в частности:

- подогретая вода дезориентирует водные организмы, создавая условия для истощения пищевых ресурсов;
- усиливаются температурные различия по вертикальным слоям, особенно в холодный сезон;
- при повышении температуры воды уменьшается концентрация растворенного кислорода, что усугубляет кислородный режим, особенно в зонах сброса коммунально-бытовых стоков;
- при повышенной температуре многие водные организмы, и в частности рыбы, находятся в состоянии стресса, что снижает их естественный иммунитет;
- происходит массовое размножение сине-зеленых водорослей;
- образуются тепловые барьеры на путях миграции рыбы;
- уменьшается видовое разнообразие растительного и животного «населения» водоемов.

Температура воды в водоеме может повыситься также в холодное время года – в результате сброса городских дождевых стоков; в теплое – в результате спиливания затеняющих береговую линию деревьев, в результате повышения мутности воды (и как следствие – большего поглощения солнечной энергии) при водной эрозии почвы берегов и др.

Температура воды – важнейший фактор, влияющий на протекающие в водоеме физические, химические, биохимические и биологические процессы, от которого в значительной мере зависят кислородный режим и интенсивность процессов самоочищения. Значения температуры используют для вычисления степени насыщения воды кислородом, различных форм щелочности, состояния карбонатно-кальциевой системы, при многих гидрохимических, гидробиологических, особенно лимнологических исследованиях, при изучении тепловых загрязнений.

В требованиях к качеству воды водоемов, используемых для купания, спорта и отдыха, указано, что летняя температура воды в результате спуска сточных вод не должна повышаться более, чем на 3°С по сравнению со среднемесячной температурой самого жаркого месяца за последние 10 лет. В водоемах рыбохозяйственного назначения допускается повышение температуры воды в результате спуска сточных вод не более, чем на 5°С по сравнению с естественной температурой.

Проводить измерения температуры нужно в нескольких точках водоема, отстоящих друг от друга на несколько сотен метров: в месте, где ожидается тепловое загрязнение, и в контрольной точке (температурный фон). Необходимо учитывать, что в выбранных точках должны быть близкие физические и гидрологические условия: скорость течения, глубина, продуваемость, освещенность солнцем и др. Если изучается проточный водоем, то точка контроля должна быть выше по течению.

Следует избегать измерения температуры в местах возможного естественного прогрева воды – на отмелях, в зарослях водных растений и т.п., так как в подобных местах температура обычно значительно превосходит общий температурный фон.

Температура воды определяется непосредственно на водоеме калиброванным термометром с ценой деления 0,1 – 0,5ºС (в отдельных случаях оправдано измерение с ценой деления 1ºС). Термометр устанавливают в пробоотборнике, который размещают на выбранной глубине и выдерживают там не менее 5 – 10 минут, после чего пробоотборник поднимают и, не вынимая термометр из пробоотборника, сразу же определяют температуру. При глубоководных измерениях необходимо использовать пробоотборники опрокидывающегося типа, заполняемые водой на требуемой глубине.

Температуру поверхностных слоев определяют, опуская термометр на глубину 15 – 20 см. Температура в поверхностных слоях воды может

значительно (на 3-5ºС и более) отличаться от температуры на глубинах в несколько метров.

Предметом особого внимания должны быть впадающие в водоем реки, каналы и сточные канавы. При наличии впадающих в водоем притоков определите температуру также в зонах смешения воды в местах их впадения в водоем. При наличии разницы в измеренных температурах в несколько градусов можно говорить о тепловом загрязнении водоема.

Погрешность измерения температуры можно свести к минимуму, выполняя следующие п р а в и л а :

- для измерений используйте только калиброванный термометр;
- измеряйте температуру в разных точках одним термометром;
- результатом измерения считайте среднее арифметическое нескольких наблюдений.

Оборудование

Термометр, пробоотборник (для глубоководных измерений).

Измерение температуры

1. Погрузите термометр в воду непосредственно на водоеме не менее чем на одну треть шкалы и выдержите в погруженном состоянии на нужной глубине не менее 5 минут. Не вынимая термометра из воды, произведите отсчет показаний (с точностью до половины цены деления).
2. Определите температуру воды в нескольких местах водоема, отстоящих друг от друга не менее, чем на несколько сотен метров.
3. Рассчитайте разницу в значениях температуры.

1.2.2. Органолептические показатели

Метод определения состояния водного объекта путем непосредственного осмотра его. Органолептическая оценка приносит много прямой и косвенной информации о составе воды и может быть проведена быстро и без каких-либо приборов. К органолептическим характеристикам относятся цветность, прозрачность, запах, вкус и привкус, пенистость. При органолептических наблюдениях особое внимание обращают на явления, необычные для данного водоема или водотока и часто свидетельствующие о его загрязнении: гибель рыбы и других водных организмов, растений, выделение пузырьков газа из донных отложений, появление повышенной мутности, посторонних окрасок, запаха, цветения воды, нефтяной пленки и пр.

Органолептическая оценка качества воды – обязательная начальная процедура санитарно-химического контроля воды. При корректной

оценке органолептических показателей (т.е. с использованием таблиц, шкал, различных критериев сопоставления) специалисты говорят об органолептических измерениях.

Цветность. Показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных соединений; выражается в градусах платиново-кобальтовой шкалы. Определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием гумусовых веществ и соединений трехвалентного железа. Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки и т.п. Сточные воды некоторых предприятий также могут создавать довольно интенсивную окраску воды. Цветность природных вод колеблется от единиц до тысяч градусов.

Различают «истинный цвет», обусловленный только растворенными веществами, и «кажущийся» цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной pH.

Если окраска воды не соответствует природному тону, а также при интенсивной естественной окраске, определяют высоту столба жидкости, при котором обнаруживается окраска, а также качественно характеризуют цвет воды. Соответствующая высота столба воды должна превышать: для воды водоемов хозяйственно-питьевого назначения – 20 см; культурно-бытового назначения – 10 см. Удовлетворительная цветность воды устраняет необходимость определения тех загрязнителей, ПДК которых установлены по цветности (лимитирующий показатель – органолептический). К таким загрязнителям относятся многие красители и соединения, образующие интенсивно окрашенные растворы и имеющие высокий коэффициент светопоглощения.

Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в воде, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ.

Цветность воды определяется визуально или фотометрически, сравнивая окраску пробы с окраской условной 100-градусной шкалы цветности воды, приготавливаемой из смеси бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и $CoSO_4$. Предельно допустимая величина цветности в водах, используемых для питьевых целей, составляет 35 градусов по платиново-кобальтовой шкале.

Можно определять цветность и качественно, характеризуя цвет воды в пробирке высотой 10 – 12 см (например, бесцветная, слабо-желтая,

желтая, буроватая и т.д.). Предлагаемый ниже метод определения цветности, являющийся наиболее простым, в то же время рекомендован ГОСТ 1030 [2].

Оборудование

Пробирка стеклянная высотой 15-20 см, лист белой бумаги (фон).

Выполнение анализа

1. Заполните пробирку водой до высоты 10 – 12 см.

2. Определите цветность воды, рассматривая пробирку сверху на белом фоне при достаточном боковом освещении (дневном, искусственном). Отметьте наиболее подходящий оттенок из приведенных в табл. 1 либо заполните свободную графу в таблице.

Таблица 1

Цветность воды

Слабо-желтоватая	Коричневатая
Светло-желтоватая	Красно-коричневатая
Желтая	Другая (укажите, какая)
Интенсивно-желтая	

Прозрачность. Прозрачность (или светопропускание) природных вод обусловлена их цветом и мутностью, т.е. содержанием в них различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ.

Ослабление интенсивности света с глубиной в мутной воде приводит к большему поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабилизирует стратификацию. Уменьшение потока света также снижает эффективность фотосинтеза и биологическую продуктивность водоема.

Определение прозрачности воды – обязательный компонент программ наблюдений за состоянием водных объектов. Увеличение количества грубодисперсных примесей и мутности характерно для загрязненных и эвтрофных водоемов.

Воду в зависимости от степени прозрачности условно подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную. Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров (диск Секки) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа. Последний метод, регламентированный ИСО 7027, мы и приводим ниже, т.к. он позволяет судить о прозрачности воды практически в любых условиях и на лю-

бом водоеме, независимо от его глубины, наличия мостов, погодных условий и др.

Оборудование

Стеклянный цилиндр с внутренним диаметром 2,5 см или более и высотой не менее 30 см (желательно 60 см) с дном из плоского отшлифованного или оптического стекла. Цилиндр должен быть снабжен экраном, хорошо защищенным от попадания бокового света.

Образец шрифта – четкий шрифт на белом фоне (высота 3,5 мм, ширина 0,35 мм) либо котировочная метка (черный крест на белой бумаге). Линейка, отградуированная в сантиметрах.

Выполнение анализа

1. Пробу тщательно перемешайте и поместите в цилиндр.
2. Установите цилиндр на высоте около 4 см над образцом шрифта, добейтесь хорошего освещения шрифта при отсутствии попадания света на боковую поверхность цилиндра.
3. Наблюдая сверху через столб воды и сливая или доливая воду в цилиндр, определите высоту столба, еще позволяющего отчетливо видеть шрифт (метку). Измеренное значение прозрачности (т.е. столба воды) записывайте с точностью до 1 см.

Запах. Свойство воды вызывать у человека и животных специфическое раздражение слизистой оболочки носовых ходов. Запах воды характеризуется интенсивностью, которую оценивают по 5-балльной шкале, приведенной в табл. 2 (ГОСТ 3351-74) [1, 10]. Для питьевой воды допускается запах не более 2 баллов.

Таблица 2

Определение интенсивности запаха воды

Оценка интенсивности запаха, баллы	Интенсивность запаха	Характер проявления запаха
0	никакого запаха	отсутствие ощутимого запаха
I	очень слабый	запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
II	слабый	запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это внимание
III	заметный	запах, легко обнаруживаемый, может быть причиной того, что вода неприятна для питья
IV	отчетливый	запах, обращающий на себя внимание, может заставить воздержаться от питья
V	очень сильный	запах, настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, поступающие в воду в результате процессов жизнедеятельности водных организмов, при биохимическом разложении органических веществ, при химическом взаимодействии содержащихся в воде компонентов, а также с промышленными, сельскохозяйственными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

На запах воды оказывают влияние состав содержащихся в ней веществ, температура, значения pH, степень загрязненности водного объекта, биологическая обстановка, гидрологические условия и т.д. Обычно запах определяют при нормальной (20 °С) и при повышенной (60 °С) температуре воды.

Запах по характеру подразделяют на две группы, описывая его субъективно по своим ощущениям (табл. 3):

1) естественного происхождения (от живущих и отмерших организмов, от влияния почв, водной растительности и т.п.);

2) искусственного происхождения. Такие запахи обычно значительно изменяются при обработке воды.

Таблица 3

Характер и интенсивность запаха

Естественного происхождения:	Искусственного происхождения:
землистый	нефтепродуктов (бензиновый и др.)
гнилостный	хлорный
плесневый	уксусный
торфяной	фенольный и др.
травянистый и др.	

Можно *количественно* определить интенсивность запаха как степень разбавления анализируемой воды водой, лишенной запаха (такую воду можно приготовить обработкой активированным углем в количестве 0,6 г угля на 1 литр воды с последующим фильтрованием воды через бумажный фильтр либо пропустив воду через бытовой фильтр для очистки воды). При этом определяют «пороговое число» запаха N

$$N=V_0/V_A,$$

где V_0 – суммарный объем воды (с запахом и без запаха);

V_A – объем анализируемой воды (с запахом), мл.

Если анализируемая вода содержит какое-либо пахнущее вещество, то описанным способом можно определить его концентрацию в пробе. Для этого предварительно определяют «пороговое число» запаха стандартного раствора этого пахучего вещества известной концентрации. Тогда концентрация этого вещества в пробе (C_x) в мг/л будет равна:

$$C_x = C_0 \cdot N_0/N_x,$$

где C_0 – концентрация определяемого вещества в стандартном растворе, мг/л;

N_0 и N_x – «пороговое число» запаха стандартного раствора и пробы соответственно.

Определение порогового числа избавляет от необходимости определять количественное содержание в воде тех веществ, для которых ПДК установлены по органолептическому показателю – запаху (например, для фенолов и хлорфенолов).

Оборудование

Колба на 250-500 мл с пробкой.

Выполнение анализа

1. Заполните колбу водой на 1/3 объема и закройте пробкой.
2. Взболтайте содержимое колбы вращательным движением руки.
3. Откройте колбу и сразу же определите характер и интенсивность запаха.

Воздух вдыхайте осторожно, не допуская глубоких вдохов!

Если запах сразу не ощущается или возникают затруднения с его обнаружением (запах неотчетливый), испытание можно повторить, нагрев воду в колбе до температуры 60 °С, опустив колбу в горячую воду. Пробку из колбы предварительно выньте. Интенсивность запаха определите по шкале согласно табл. 2.

Вкус и привкус. Оценку вкуса воды проводят ***у питьевой природной воды при отсутствии подозрений на ее загрязненность.*** Различают 4 вкуса: соленый, кислый, горький, сладкий. Остальные вкусовые ощущения считаются привкусами (солоноватый, горьковатый, металлический, хлорный и т.п.).

Интенсивность вкуса и привкуса оценивают по 5-балльной шкале, приведенной в табл. 4 (ГОСТ 3351-74).

Таблица 4

Определение характера и интенсивности вкуса и привкуса

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Оценка интенсивности вкуса и привкуса
1	2	3
Нет	вкус и привкус не ощущаются	0
Очень слабая	вкус и привкус сразу не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при тщательном тестировании	1

Окончание табл. 4

1	2	3
Слабая	вкус и привкус замечаются специалистом	2
Заметная	вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от употребления воды	4
Очень сильная	вкус и привкус настолько сильные, что делают воду непригодной к употреблению	5

При определении вкуса и привкуса анализируемую воду набирают в рот (например, из колбы после определения запаха) и задерживают на 3-5 с, не проглатывая. После определения вкуса воду сплевывают.

Для питьевой воды допускаются значения показателей вкус и привкус *не более 2 баллов.*

При определении вкуса и привкуса воду не проглатывать!

Несмотря на кажущуюся простоту и безопасность определения вкуса и привкуса воды, при организации практических работ с детьми мы не рекомендуем определение этих показателей ими самими, т.к. для определения могут случайно быть использованы загрязненные воды, а поведение детей не всегда может контролироваться учителями.

Мутность. Мутность природных вод вызвана присутствием тонкодисперсных примесей, обусловленных нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различного происхождения. Качественное определение проводят описательно: слабая опалесценция, опалесценция, слабая, заметная и сильная муть.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/дм^3 по каолину.

Мутность воды определяют турбидиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света) путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результаты измерений выражают в мг/дм^3 (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм^3 (единицы мутности на дм^3 при использовании основной стандартной суспензии формазина); 1,5 мг/дм^3 каолина соответствует 2,6 ЕМ/дм^3 формазина. Турбидиметрическое определение предназначено для вод, имеющих переменчивый состав и форму тонкодисперсных

примесей. Если пробу предварительно не профильтровать, то турбидиметрически будут определены не только коллоидные, но и более грубодисперсные частицы [1, 7, 10].

Мутность воды обусловливает и некоторые другие характеристики воды, такие, как:

– наличие ***осадка,*** который может отсутствовать, быть незначительным, заметным, большим, очень большим, измеряясь в миллиметрах;

– ***взвешенные вещества,*** или грубодисперсные примеси – определяются гравиметрически после фильтрования пробы, по привесу высушенного фильтра. Этот показатель обычно малоинформативен и имеет значение, главным образом, для сточных вод;

– ***прозрачность*** измеряется как высота столба воды, при взгляде сквозь который на белой бумаге можно различать стандартный шрифт (см. раздел «Прозрачность»).

Мутность определяют *фотометрически* (турбидиметрически – по ослаблению проходящего света или нефелометрически – по светорассеянию в отраженном свете), а также визуально – по степени мутности столба высотой 10-12 см в мутномерной пробирке. В последнем случае пробу описывают качественно следующим образом: прозрачная; слабо опалесцирующая; опалесцирующая; слабо мутная; мутная; очень мутная (ГОСТ 1030) [2]. Указанный метод мы и приводим далее в качестве наиболее простого в полевых условиях.

Этот метод с использованием специального диска, известного как диск Секи, благодаря своей простоте получил распространение в образовательных учреждениях нашей страны. Диск Секки представляет собой диск, отлитый из бронзы (или другого металла с большим удельным весом), покрытый белой краской и прикрепленный к цепи (нерастягивающемуся шнуру и т.п.). Диск обычно имеет диаметр 200 мм с шестью отверстиями, каждое диаметром 55 мм, расположенными по кругу диаметром 120 мм. При определении мутности с помощью диска его опускают в воду настолько, чтобы он был едва заметен. Измеряют максимальную длину погруженной цепи (шнура), при которой диск еще заметен. Измерения повторяют несколько раз, т.к. возможно мешающее влияние отражения света от водной поверхности. Для значений, меньших 1 м, результат приводят с точностью до 1 см; для значений больших, чем 1 м, – с точностью до 0,1 м. Данный метод удобен тем, что позволяет использовать для анализа мосты, обрывистые берега и др.

Оборудование

Пробирка стеклянная высотой 10 – 12 см, лист темной бумаги (фон).

Выполнение анализа

1. Заполните пробирку водой до высоты 10-12 см.

2. Определите мутность воды, рассматривая пробирку сверху на темном фоне при достаточном боковом освещении (дневном, искусственном). Выберите подходящую характеристику из приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Мутность воды

Мутность не заметна (отсутствует)	Слабо мутная
Слабо опалесцирующая	Мутная
Опалесцирующая	Очень мутная

Пенистость. Пенистостью считается способность воды сохранять искусственно созданную пену. Данный показатель может быть использован для качественной оценки присутствия таких веществ, как детергенты (поверхностно активные вещества) природного и искусственного происхождения и др.

Пенистость определяют, в основном, при анализе сточных и загрязненных природных вод.

Методика анализа проста: колбу на 0,5 л заполняют на 1/3 водой, взбалтывают около 30 сек. Проба считается положительной, если пена сохраняется более 1 мин. Величина pH воды при этой процедуре должна быть 6,5-8,5 (при необходимости воду нейтрализуют).

1.2.3. Гидрохимические показатели

Данная группа включает показатели, свойственные воде в ее естественном (природном) состоянии, характеризующие химический состав воды и определяемые, как правило, гидрохимическими методами. В число основных гидрохимических показателей качества воды входят: водородный показатель (pH), растворенный кислород, минерализация (анионы – карбонаты, гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды; и катионы – кальций, магний, натрий и калий), сухой остаток, общая жесткость, биогенные элементы (нитраты, фосфаты, аммоний, нитриты), фториды, железо общее. Количественные данные по этим показателям занимают значительное место в совокупности данных о состоянии водного объекта и могут быть определены без серьезных трудностей полевыми и лабораторными методами, при соблюдении правил отбора и хранения проб.

Водородный показатель (pH). Содержание ионов водорода (гидроксония – H_3O^+) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + HCO^-_3 \Leftrightarrow 2\ H^+ + CO_3^{2-}.$$

Для удобства выражения содержания водородных ионов была введена величина, представляющая собой логарифм их концентрации, взятый с обратным знаком:

$pH = -lg[H^+]$.

Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества диоксида углерода, характерна щелочная реакция. Изменения pH тесно связаны с процессами фотосинтеза (при потреблении CO_2 водной растительностью высвобождаются ионы OH^-). Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в почвах. Гидролиз солей тяжелых металлов играет роль в тех случаях, когда в воду попадают значительные количества сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов:

$Fe^{2+} + 2H_2O \Rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$.

Значение pH в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5–8,5, в атмосферных осадках 4,6–6,1, в болотах 5,5–6,0, в морских водах 7,9–8,3. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом 7,4–8,2. Величина pH природных вод определяется в некоторой степени геологией водосборного бассейна.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования, воды водных объектов в зонах рекреации, а также воды водоемов рыбохозяйственного назначения величина pH не должна выходить за пределы интервала значений 6,5–8,5.

Величина pH воды – один из важнейших показателей качества вод. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины pH зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон. Величина pH воды также влияет на процессы превращения различных форм биогенных элементов, изменяет токсичность загрязняющих веществ.

В водоеме можно выделить несколько этапов процесса его закисления. На первом этапе pH практически не меняется (ионы бикарбоната успевают полностью нейтрализовать ионы H^+). Так продолжается до тех пор, пока общая щелочность в водоеме не упадет примерно в 10 раз до величины менее 0,1 моль/дм^3.

На втором этапе закисления водоема pH воды обычно не поднимается выше 5,5 в течение всего года. О таких водоемах говорят как об умеренно кислых. На этом этапе закисления происходят значительные изменения в видовом составе живых организмов.

На третьем этапе закисления водоема pH стабилизируется на значениях pH<5 (обычно pH 4,5), даже если атмосферные осадки имеют более высокие значения pH. Это связано с присутствием гумусовых веществ и соединений алюминия в водоеме и почвенном слое.

Природные воды в зависимости от pH рационально делить на семь групп (табл. 6) [1].

Таблица 6

Группы природных вод в зависимости от pH

Группа	pH	Примечание
Сильнокислые воды	<3	результат гидролиза солей тяжелых металлов (шахтные и рудничные воды)
Кислые воды	3–5	поступление в воду угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ
Слабокислые воды	5–6,5	присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны)
Нейтральные воды	6,5–7,5	наличие в водах $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$
Слабощелочные воды	7,5–8,5	наличие в водах $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$
Щелочные воды	8,5–9,5	присутствие Na_2CO_3 или $NaHCO_3$
Сильнощелочные воды	9,5	присутствие Na_2CO_3 или $NaHCO_3$

Измерение pH при контроле качества природной и питьевой воды проводится практически повсеместно. Для определения pH используют pH-метрию и визуальную колориметрию: pH-метрия предполагает измерение водородного показателя с помощью стационарных (лабораторных) приборов – pH-метров, в то время как визуально-колориметрическое определение проводят с использованием портативных тест-комплектов, основанных на реакции универсального или комбинированного индикатора с водородными ионами, сопровождающейся изменением окраски раствора. Точность измерения водородного показателя с помощью pH-метра может быть высока (до 0,1 единицы pH и менее), с помощью визуально-колориметрических тест-комплектов – около 0,5 единицы pH.

В некоторых случаях – для быстрого анализа неизвестных растворов используется pH-индикаторная бумага, имеющая точность определения pH не более 1, что недостаточно для выполнения анализа природной и питьевой воды. Ниже приводится визуально-колориметрический метод определения pH как наиболее простой и доступный.

Оборудование и реактивы

Пипетка-капельница (0,1 мл); пробирки колориметрические с меткой «5 мл»; раствор универсального индикатора; контрольная шкала образцов

окраски растворов для определения pH (pH 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Выполнение анализа

1. Колориметрическую пробирку сполосните несколько раз анализируемой водой. В пробирку налейте до метки анализируемую воду (5 мл).
2. Добавьте пипеткой-капельницей 3-4 капли (около 0,1 мл) раствора универсального индикатора и встряхните пробирку.
3. Окраску раствора сразу же сравните с контрольной шкалой, выбирая ближайший по характеру окраски образец шкалы. Окраску наблюдайте сверху через открытое отверстие пробирки на белом фоне при достаточном освещении.

Контроль точности определения водородного показателя

Контроль точности анализа может быть выполнен путем тестирования специально приготовленных контрольных буферных растворов, имеющих значения pH, близкие к приведенным образцам на контрольной шкале. Для контроля значений pH буферных растворов рекомендуется использовать pH-метр. Буферные смеси для приготовления контрольных растворов приведены в приложении 1.

Кислотность. Кислотность природных и сточных вод определяется их способностью связывать гидроксид-ионы. Расход гидроксида отражает общую кислотность воды. В обычных природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободного диоксида углерода. Естественную часть кислотности создают также гуминовые и другие слабые органические кислоты и катионы слабых оснований (ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований). В этих случаях pH воды не бывает ниже 4,5.

В загрязненных водоемах может содержаться большое количество сильных кислот или их солей за счет сброса промышленных сточных вод. В этих случаях pH может быть ниже 4,5. Часть общей кислотности, снижающей pH до величин <4,5, называется **свободной**.

Кислотность воды обусловлена содержанием в воде веществ, реагирующих с гидроксо-анионами. К таким соединениям относятся:

1) сильные кислоты: соляная (HCl), азотная (HNO_3), серная (H_2SO_4);
2) слабые кислоты: уксусная (CH_3COOH); сернистая (H_2SO_3); угольная (H_2CO_3); сероводородная (H_2S) и т.п.;
3) катионы слабых оснований: аммоний (NH_4); катионы органических аммонийных соединений.

Кислотность пробы воды измеряется в г/экв/л или мг-экв/л и определяется количеством сильной щелочи (обычно используют растворы КОН или NaOH с концентрацией 0,05 или 0,1 г-экв/л), израсходованной на нейтрализацию раствора. Различают свободную и общую кислотность воды. Свободная кислотность определяется при титровании до значений pH 4,3-4,5 в присутствии в качестве индикатора метилового оранжевого. В этом диапазоне оттитровываются HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4.

Общая кислотность определяется при титровании до значений pH 8,2-8,4 в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. В этом диапазоне оттитровываются слабые кислоты – органические, угольная, сероводородная, катионы слабых оснований.

Естественная кислотность обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, при попадании в водоемы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др.

Щелочность. Под щелочностью природных или очищенных вод понимают способность некоторых их компонентов связывать эквивалентное количество сильных кислот. К таким соединениям относятся:

1) сильные щелочи (KOH, NaOH) и летучие основания (например, $NH_3 \cdot H_2O$) , а также анионы, обусловливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при pH > 8,5 (CO_3^{2-}, S_2^-, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} и др.);

2) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот (HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, CH_3COO^-, HS^-, анионы гуминовых кислот и др.).

Щелочность обусловлена наличием в воде анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов). Их сумма называется **общей щелочностью**. Ввиду незначительной концентрации трех последних ионов общая щелочность воды обычно определяется только анионами угольной кислоты (карбонатная щелочность). Анионы, гидролизуясь, образуют гидроксид-ионы:

$CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$;

$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$.

Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 $дм^3$ воды. Щелочность большинства природных вод определяется только гидрокарбонатами кальция и магния, pH этих вод не превышает 8,3.

Определение щелочности полезно при дозировании химических веществ, необходимых на обработку вод для водоснабжения, а также при реагентной очистке некоторых сточных вод. Определение щелочно-

сти при избыточных концентрациях щелочноземельных металлов важно для установлении пригодности воды для ирригации. Вместе со значениями pH щелочность воды служит для расчета содержания карбонатов и баланса угольной кислоты в воде.

Щелочность пробы воды измеряется в г-экв/л или мг-экв/л и определяется количеством сильной кислоты (обычно используют соляную кислоту с концентрацией 0,05 или 0,1 г-экв/л), израсходованной на нейтрализацию раствора.

При нейтрализации до значений pH 8,0 – 8,2 в качестве индикатора используют фенолфталеин. Определяемая таким образом величина называется свободной щелочью. При нейтрализации до значений pH 4,2 – 4,5 в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Определяемая таким образом величина называется общей щелочностью. При pH 4,5 проба воды имеет нулевую щелочность.

1.2.4. Минеральный состав

Минерализация – суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ; обычно выражается в мг/дм^3 (до 1000 мг/дм^3) и ‰ (промилле или тысячная доля при минерализации более 1000 мг/дм^3).

Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах (табл. 7). Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется в интервале от 40–50 мг/дм^3 до 650 г/кг (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Минерализация атмосферных осадков составляет от 3 до 60 мг/дм^3 .

Таблица 7

Классификация природных вод по минерализации

Категория вод	Минерализация, г/дм^3
Ультрапресные	<0,2
Пресные	0,2–0,5
Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5–1,0
Солоноватые	1,0–3,0
Соленые	3–10
Воды повышенной солености	10–35
Рассолы	>35

Многие производства, сельское хозяйство, предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности, к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные ор-

ганизмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать величины 1000 мг/дм^3. По согласованию с органами департамента санэпиднадзора для водопровода, подающего воду без соответствующей обработки (например, из артезианских скважин), допускается увеличение минерализации до 1500 мг/дм^3).

Минеральный состав воды интересен тем, что отражает результат взаимодействия воды как физической фазы и среды жизни с другими фазами (средами): твердой, т.е. береговыми подстилающими, а также почвообразующими минералами и породами; газообразной (с воздушной средой) и содержащейся в ней влагой и минеральными компонентами. Кроме того, минеральный состав воды обусловлен целым рядом протекающих в разный средах физико-химических и физических процессов – растворения и кристаллизации, пептизации и коагуляции, седиментации, испарения и конденсации и др. Большое влияние на минеральный состав воды поверхностных водоемов оказывают протекающие в атмосфере и в других средах химические реакции с участием соединений азота, углерода, кислорода, серы и др.

Можно выделить две группы минеральных солей, обычно встречающихся в природных водах (табл. 8).

Таблица 8

Основные компоненты минерального состава воды

Компонент минерального состава воды	Предельно допустимая концентрация
Группа 1 *Катионы:*	
Кальций (Ca^{2+})	200 мг/л
Натрий (Na^{+})	200 мг/л
Магний (Mg^{2+})	1000 мг/л
Анионы	
Гидрокарбонат (HCO_3^-)	1000 мг/л
Сульфат (SO_4^{2-})	500 мг/л
Хлорид (Cl^-)	350 мг/л
Карбонат (CO_3^{2-})	1000 мг/л
Группа 2 *Катионы*	
Аммоний (NH_4^+)	2,5 мг/л
Тяжелые металлы (сумма)	0,001 ммоль/л
Железо общее (сумма Fe^{2+} и Fe^{4+})	0,3 мг/л
Анионы	
Нитрат (NO_3^-)	45 мг/л
Ортофосфат (PO_4^{3-})	3-5 мг/л
Нитрит (NO_2^-)	1 мг/л

Как видно из табл. 8, основной вклад в минеральный состав вносят соли 1-й группы (они образуют так называемые «главные ионы»), которые определяют в первую очередь. К ним относятся хлориды, карбонаты, гидрокарбонаты, сульфаты. Соответствующими катионами для названных анионов являются калий, натрий, кальций, магний. Соли 2-й группы также необходимо учитывать при оценке качества воды, т.к. на каждую из них установлено значение ПДК, хотя они вносят незначительный вклад в солесодержание природных вод.

Соотношение концентрации в воде главных ионов (в мг-экв/л) определяет *типы химического состава воды.* В зависимости от преобладающего вида анионов (>25 % эквивалента при условии, что суммы мг-экв анионов и катионов принимаются равными 50 % соответственно каждая) различают воды гидрокарбонатного класса (концентрация HCO_3 >25 % экв. анионов), сульфатного (SO_4 >25 % экв.), хлоридного (C1 >25 %, экв.). Иногда выделяют также воды смешанных, или промежуточных, типов. Соответственно, среди катионов выделяются группы кальциевых, магниевых, натриевых или калиевых вод.

Минерализация воды имеет важнейшее значение при характеристике химического состава вод. При этом проводят анализы воды на содержание минеральных компонентов в различные периоды: для поверхностных вод – в зимнюю межень, весеннее половодье (пик), летне-осеннюю межень, летне-осенний паводок; для вод заболоченных участков – в зимнюю межень; весеннее половодье, для почвенных вод – в зимнюю межень, весеннее половодье и летне-осеннюю межень.

Концентрации растворенных в воде минеральных солей, определяют, как правило, химическими методами – титриметрическим, колориметрическим. Концентрации некоторых компонентов (например, катионов натрия, калия) в воде можно оценить расчетными методами, имея данные о значениях концентраций других катионов и анионов.

Жесткость. Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным образом растворенных солей кальция и магния. Из всех солей, относящихся к солям жесткости, выделяют гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды. Суммарное содержание растворимых солей кальция и магния называют *общей жесткостью*. Общая жесткость подразделяется на *карбонатную*, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при pH 8,3) кальция и магния, и *некарбонатную* – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды (точнее при температуре более 60 ^{0}C) гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют *временной* или *устранимой*. Остающаяся после кипячения жесткость (обусловленная хлоридами или сульфатами) называется *постоянной*.

Жесткость воды — одно из важнейших свойств, имеющее большое значение при водопользовании. Если в воде находят ионы металлов, образующие с мылом нерастворимые соли жирных кислот, то в такой воде затрудняется образование пены при стирке белья или мытье рук, в результате чего возникает ощущение жесткости. Жесткость воды пагубно сказывается на трубопроводах при использовании воды в тепловых сетях, приводит к образованию накипи. По этой причине в воду приходится добавлять специальные «смягчающие» химикаты.

В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочноземельных металлов, обусловливающих жесткость, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и других процессов растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Жесткость воды колеблется в широких пределах. Ввиду того, что солями жесткости являются соли разных катионов, имеющие разную молекулярную массу, концентрации солей жесткости, или жесткость воды, измеряется в единицах эквивалентной концентрации – количеством г-экв/л или мг-экв/л. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/дм^3 считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/дм^3 – средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/дм^3 – жесткой и выше 12 мг-экв/дм^3 – очень жесткой. Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/дм^3, причем карбонатная жесткость составляет до 70–80 % от общей жесткости.

Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70 %); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60 %. Жесткость морской воды и океанов значительно выше (десятки и сотни мг-экв/дм^3). Жесткость поверхностных вод подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период половодья.

Высокая жесткость ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая действие на органы пищеварения.

Допустимая величина общей жесткости для питьевой воды и источников централизованного водоснабжения составляет не более 7 мг-экв/л (в отдельных случаях – до 10 мг-экв/л), лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Предлагаемый метод определения общей жесткости как суммарной массовой концентрации катионов кальция и магния основан на реакции солей кальция и магния с реактивом – трилоном Б (двунатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты):

$Ca^{2+}+Na_2H_2R \Rightarrow Na_2CaR+2H^+$,

$Mg^{2+}+Na_2HR \Rightarrow Na_2MgR+2H^+$.

где R – радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Анализ проводят в аммиачном буферном растворе при pH 10,0-10,5 титриметрическим методом в присутствии индикатора хрома темно-синего кислотного.

Общую жесткость ($C_{ож}$) в мг-экв/л вычисляют по формуле:

$C_{ож} = V_{ТР} \cdot Н \cdot 1000/V_А$,

где: $V_{ТР}$ – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;

Н – концентрация титрованного раствора трилона Б с учетом поправочного коэффициента, г-экв/л;

$V_А$ – объем воды, взятой на анализ, мл;

1000 – коэффициент пересчета единиц измерения из г-экв/л в мг-экв/л.

Определение общей жесткости

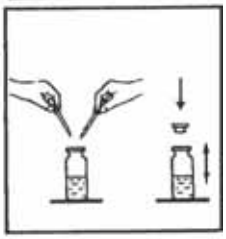
Оборудование и реактивы

Баня водяная; ножницы; палочка стеклянная; пипетка на 2 мл или на 5 мл с резиновой грушей (медицинским шприцем) и соединительной трубкой; пипетка-капельница; склянка с меткой «10 мл».

Вода дистиллированная; раствор буферный аммиачный; раствор индикатора хром темно-синего кислотного; раствор трилона Б (0,05 г-экв/л).

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Выполнение анализа



1. В склянку налейте 10 мл анализируемой воды.

2. Добавьте в склянку пипетками 6-7 капель раствора буферного аммиачного и 4-5 капель раствора индикатора хрома темно-синего кислотного.

3. Герметично закройте склянку пробкой и встряхните для перемешивания.

4. Постепенно титруйте содержимое склянки раствором трилона Б до перехода окраски в точке эквивалентности из винно-красной в ярко-голубую. Периодически встряхивайте склянку для перемешивания пробы. Определите объем раствора, израсходованный на титрование общей жесткости ($V_{ож}$, мл).

5. Рассчитайте величину общей жесткости ($C_{ож}$) в мг-экв/л по формуле: $C_{ож} = V_{ож} \cdot 5$.

Примечание. После изменения окраски пробу необходимо выдержать еще 0,5 мин. для полного протекания реакции, после чего принять решение об окончании титрования (окраска раствора может несколько восстановиться. В этом случае необходимо добавить еще некоторое количество раствора трилона Б).

Кальций. Главными источниками поступления кальция в поверхностные воды являются процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса, кальцийсодержащих силикатов и других осадочных и метаморфических пород.

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

Растворению способствуют микробиологические процессы разложения органических веществ, сопровождающиеся понижением pH.

Большие количества кальция выносятся со сточными водами силикатной, металлургической, стекольной, химической промышленности и со стоками с сельскохозяйственных угодий, особенно при использовании кальцийсодержащих минеральных удобрений.

Характерной особенностью кальция является склонность образовывать в поверхностных водах довольно устойчивые пересыщенные растворы $CaCO_3$. Ионная форма (Ca^{2+}) характерна только для маломинерализованных природных вод. Известны довольно устойчивые комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде. В некоторых маломинерализованных окрашенных водах до 90-100 % ионов кальция могут быть связаны гумусовыми кислотами.

В речных водах содержание кальция редко превышает 1 г/дм^3. Обычно же его концентрации значительно ниже.

Концентрация кальция в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. В период понижения минерализации (весной) ионам кальция принадлежит преобладающая роль, что связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и пород.

$ПДК_{вр}$ кальция составляет 180 мг/дм^3.

Довольно жесткие требования по содержанию кальция предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку в присутствии карбонатов, сульфатов и ряда других анионов кальций образует прочную накипь. Данные о содержании кальция в водах необходимы также при решении вопросов, связанных с формированием химического состава природных вод, их происхождением, а также при исследовании карбонатно-кальциевого равновесия.

Метод определения массовой концентрации катиона кальция (ГОСТ 1030) аналогичен методу определения общей жесткости с реактивом

трилоном Б с той разницей, что анализ проводится в сильнощелочной среде (pH 12-13) в присутствии индикатора мурексида.

Массовую концентрацию кальция рассчитывают по результатам титрования по такой же формуле. Определению кальция мешают карбонаты и диоксид углерода, удаляемые из пробы при ее подкислении.

Определение кальция

Оборудование и реактивы

Баня водяная; ножницы; палочка стеклянная; пипетка на 2 мл или на 5 мл со шприцем и соединительной трубкой; пипетка-капельница (0,5 мл); склянка с меткой «10 мл».

Бумага индикаторная универсальная; вода дистиллированная; индикатор мурексид в капсулах (по 0,03 г); раствор буферный аммиачный; раствор гидроксида натрия (10 %); раствор соляной кислоты (1:100); раствор трилона Б (0,05 г-экв/л).

О приготовление растворов см. приложение 3.

Выполнение анализа

1. В склянку с меткой «10 мл» налейте до метки анализируемую воду.

2. Далее из раствора удаляется гидрокарбонат-анион. Для этого в склянку прибавьте по каплям раствор соляной кислоты (1:100) при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой до достижения величины pH раствора 4-5 (при перемешивании удаляется и большая часть диоксида углерода, мешающего определению).

Величину pH контролируйте с помощью бумаги индикаторной универсальной.

3. К пробе прибавьте пипеткой-капельницей 13-14 капель (около 0,5 мг) раствора гидроокиси натрия и содержимое одной капсулы (0,02-0,03 г) индикатора мурексида. Раствор перемешайте стеклянной палочкой.

4. Затем проведите титрование раствором трилона Б из пипетки на 5 мл на *черном фоне* до перехода окраски в точке эквивалентности из оранжевой в сине-фиолетовую. Определите объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция ($V_{КА}$, мл).

5. Рассчитайте массовую концентрацию кальция ($C_{КА}$) в мг-экв/л по уравнению:

$C_{КА} = V_{КА} \cdot 5$.

Примечание. После изменения окраски пробу необходимо выдержать еще 0,5 мин. для полного протекания реакции, после чего принять решение об окончании титрования (окраска раствора может несколько восстановиться. В этом случае необходимо добавить еще некоторое количество раствора трилона Б).

Магний. В поверхностные воды магний поступает в основном за счет процессов химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий.

В речных водах содержание магния обычно колеблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 $дм^3$.

Содержание магния в поверхностных водах подвержено заметным колебаниям: как правило, максимальные концентрации наблюдаются в меженный период, минимальные — в период половодья.

$ПДК_{вр}$ ионов Mg^{2+} составляет 40 $мг/дм^3$.

Для определения содержания магния в незагрязненных поверхностных и грунтовых природных водах, как и в большинстве речных вод, можно применять расчетный метод по разности результатов определения общей жесткости и концентрации катиона кальция. Для анализа загрязненных вод на содержание магния необходимо применять прямое определение магния.

Определение магния

Массовую концентрацию катиона магния ($С_{мг}$) в мг/л определяют расчетным методом, производя вычисления по формуле:

$$С_{МГ} = (С_{ОЖ} – С_{КА} \cdot 0,05) \cdot 12,16,$$

где $С_{ОЖ}$ и $С_{КА}$ – результаты определения общей жесткости (мг-экв/л) и массовой концентрации катиона кальция (мг/л) соответственно; 0,05 – коэффициент пересчета концентрации катиона кальция в миллиграмм-эквивалентную форму; 12,16 – эквивалентная масса магния.

Полученный результат округлите до целых чисел (мг/л).

Карбонаты и гидрокарбонаты. Основным источником гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород типа известняков, мергелей, доломитов, например:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-;$$

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^-.$$

Некоторая часть гидрокарбонатных ионов поступает с атмосферными осадками и грунтовыми водами. Гидрокарбонатные и карбонатные ионы выносятся в водоемы со сточными водами предприятий химической, силикатной, содовой промышленности и т.д.

По мере накопления гидрокарбонатных и особенно карбонатных ионов последние могут выпадать в осадок:

$Ca(HCO_3)_2 \Rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$;

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Rightarrow CaCO_3$.

В речных водах содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов колеблется от 30 до 400 мг HCO_3^-/дм^3, в озерах – от 1 до 500 мг HCO_3^-/дм^3, в морской воде – от 100 до 200 мг/дм^3, в атмосферных осадках – от 30 до 100 мг/дм^3, в грунтовых водах – от 150 до 300 мг/дм^3, в подземных водах – от 150 до 900 мг/дм^3.

Как отмечалось выше (в разделе «Щелочность и кислотность»), карбонаты и гидрокарбонаты представляют собой компоненты, определяющие природную щелочность воды. Их содержание в воде обусловлено процессами растворения атмосферного CO_2, взаимодействия воды с находящимися в прилегающих грунтах известняками и, конечно, жизненными процессами дыхания всех водных организмов.

Определение карбонат- и гидрокарбонат-анионов является титриметрическим и основано на их реакции с водородными ионами в присутствии фенолфталеина (при определении карбонат-анионов) или метилового оранжевого (при определении гидрокарбонат-анионов) в качестве индикаторов. Используя эти два индикатора, удается наблюдать две точки эквивалентности: в первой точке (pH 8,0-8,2) в присутствии фенолфталеина полностью завершается титрование карбонат-анионов, а во второй (pH. 4,1-4,5) – гидрокарбонат-анионов. По результатам титрования можно определить концентрации в анализируемом растворе основных ионных форм, обуславливающих потребление кислот (гидроксо-, карбонат- и гидрокарбонат-анионов**),** а также величины свободной и общей щелочности воды, т.к. они находятся в стехиометрической зависимости от содержания гидроксол-, карбонат- и гидрокарбонат-анионов. Для титрования обычно используют титрованные растворы соляной кислоты с точно известным значением концентрации 0,05 г-экв/л либо 0,1 г-экв/л.

Определение гидрокарбонат-анионов основано на реакции:

$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3$.

Присутствие карбонат-аниона в концентрациях, определяемых аналитически, возможно лишь в водах, pH которых более 8,0-8,2. В случае присутствия в анализируемой воде гидроксо-анионов при определении карбонатов протекает также реакция нейтрализации:

$OH^- + H^+ = H_2O$.

Определение гидрокарбонат-анионов основано на реакции:

$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$.

Таким образом, при титровании по фенолфталеину в реакции с кислотой участвуют анионы OH^- и CO_3^{2-}, а при титровании по метиловому оранжевому – OH^-, CO_3^{2-} и HCO_3^-.

Величина карбонатной жесткости рассчитывается с учетом эквивалентных масс участвующих в реакциях карбонат- и гидрокарбонат-анионов.

При анализе карбонатных природных вод правильность получаемых результатов зависит от величины потребления кислоты на титрование по фенолфталеину и метилоранжу. Если титрование в присутствии фенолфталеина обычно не вызывает трудностей, т.к. происходит изменение окраски от розовой до бесцветной, то в присутствии метилового оранжевого, при изменении окраски от желтой до оранжевой, определить момент окончания титрования иногда довольно сложно. Это может привести к значительной ошибке при определении объема кислоты, израсходованной на титрование. В этих случаях, для более четкого выявления момента окончания титрования, определение полезно проводить в присутствии контрольной пробы, для чего рядом с титруемой пробой помещают такую же порцию анализируемой воды (во второй склянке), добавляя такое же количество индикатора.

В результате титрования карбоната и гидрокарбоната, которое может выполняться как параллельно в разных пробах, так и последовательно в одной и той же пробе, для расчета значений концентраций необходимо определить общее количество кислоты (V_0) в миллилитрах, израсходованной на титрование карбоната ($V_К$) и гидрокарбоната ($V_{ГК}$). Следует иметь в виду, что при определении потребления кислоты на титрование по метилоранжу ($V_{мо}$) происходит последовательное титрование и карбонатов, и гидрокарбонатов. По этой причине получаемый объем кислоты $V_{мо}$ содержит соответствующую долю, обусловленную присутствием в исходной пробе карбонатов, перешедших после реакции с катионом водорода в гидрокарбонаты, и не характеризует полностью концентрацию гидрокарбонатов в исходной пробе. Следовательно, при расчете концентраций основных ионных форм, обусловливающих потребление кислоты, необходимо учесть относительное потребление кислоты при титровании по фенолфталеину ($V_ф$) и метилоранжу ($V_{мо}$). Рассмотрим несколько возможных вариантов, сопоставляя величины $V_ф$ и $V_{мо}$.

1. $V_ф = 0$. Карбонаты, а также гидроксо-анионы в пробе отсутствуют, и потребление кислоты при титровании по метилоранжу может быть обусловлено только присутствием гидрокарбонатов.

2. $V_ф \neq 0$, причем $2V_ф < V_{мо}$. В исходной пробе отсутствуют гидроксоанионы, но присутствуют и гидрокарбонаты, и карбонаты, причем доля последних эквивалентно оценивается как $V_К = 2V_Ф$, а гидрокарбонатов – как $V_{ГК} = V_{МО} - 2V_Ф$.

3. $2\ V_Ф = V_{мо}$. Гидрокарбонаты в исходной пробе отсутствуют, и потребление кислоты обусловлено содержанием практически только

карбонатов, которые количественно переходят в гидрокарбонаты. Именно этим объясняется удвоенное, по сравнению с $У_ф$, потребление кислоты $V_{мо}$.

4. 2 $V_Ф > V_{мо}$. В данном случае в исходной пробе гидрокарбонаты отсутствуют, но присутствуют не только карбонаты, но и другие потребляющие кислоту анионы, а именно – гидроксо-анионы. При этом содержание последних эквивалентно составляет $V_{он} = 2V_ф - V_{мо}$. Содержание карбонатов можно рассчитать, составив и решив систему уравнений:

$$\left.\begin{array}{l} V_К + V_{ОН} = V_{МО} \\ V_{ОН} = 2V_Ф - V_{МО} \end{array}\right\} \Rightarrow V_К = 2(V_{МО} - V_Ф)$$

5. $V_Ф = V_{мо}$. В исходной пробе отсутствуют и карбонаты, и гидрокарбонаты, и потребление кислоты обусловлено присутствием сильных щелочей, содержащих гидроксо-анионы.

Присутствие свободных гидроксо-анионов в заметных количествах (случаи 4 и 5) возможно только в сточных водах.

Массовые концентрации анионов (не солей!) рассчитываются на основе уравнений реакций потребления кислоты карбонатами ($С_к$) и гидрокарбонатами ($С_{гк}$) в мг/л по формулам:

$$С_к = \frac{V_к \cdot 60 \cdot 1000}{2 \cdot V_A}$$

$$С_{гк} = \frac{(V_{гк} - V_к) \cdot Н \cdot 61 \cdot 1000}{V_A},$$

где $V_к$ и $V_{гк}$ – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование карбоната и гидрокарбоната соответственно, мл; Н – точная концентрация титрованного раствора соляной кислоты (нормальность), г-экв/л; V_A – объем пробы воды, взятой для анализа, мл; 60 и 61 – эквивалентная масса карбонат- и гидрокарбонат-аниона соответственно, в соответствующих реакциях; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерений.

Результаты титрования по фенолфталеину и метилоранжу позволяют рассчитать показатель щелочности воды, который численно равен количеству эквивалентов кислоты, израсходованной на титрование пробы объемом 1 л. При этом потребление кислоты при титровании по фенолфталеину характеризует свободную щелочность, а по метилоранжу – общую щелочность, которая измеряется в мг-экв/л. Показатель щелочности используется в России, как правило, при исследовании сточных вод. В некоторых других странах (США, Канаде, Швеции и

др.) щелочность определяется при оценке качества природных вод и выражается массовой концентрацией в эквиваленте $CaCO_3$.

Следует иметь в виду, что при анализе сточных и загрязненных природных вод получаемые результаты не всегда корректно отражают величины свободной и общей щелочности, т.к. в воде, кроме карбонатов и гидрокарбонатов, могут присутствовать соединения некоторых других групп (см. «Щелочность и кислотность»).

Оборудование и реактивы

Пипетка на 2 мл или на 5 мл с резиновой грушей (медицинским шприцем) и соединительной трубкой; пипетка-капельница, склянка с меткой «10мл».

Раствор индикатора метилового оранжевого 0,1 %-ный; раствор индикатора фенолфталеина; раствор соляной кислоты титрованный (0,05 г-экв/л).

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Выполнение анализа

1. Титрование карбонат-аниона

1. В склянку налейте до метки (10 мл) анализируемую воду.

2. Добавьте пипеткой 3-4 капли раствора фенолфталеина.

Примечание. При отсутствии окрашивания раствора либо при слабо-розовом окрашивании считается, что карбонат-анион в пробе отсутствует (pH пробы меньше 8,0-8,2).

3. Постепенно титруйте пробу с помощью мерного шприца с наконечником либо мерной пипетки раствором соляной кислоты (0,05 г-экв/л) до тех пор, пока окраска побледнеет до слабо-розовой, и определите объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование по фенолфталеину ($У_ф$, мл).

2. Титрование гидрокарбонат-аниона

4. В склянку налейте до метки (10 мл) анализируемую воду либо используйте раствор после определения карбонат-аниона.

5. Добавьте пипеткой 1 каплю раствора метилового оранжевого.

Примечание. Для более четкого определения момента окончания титрования определение полезно проводить в присутствии контрольной пробы, для чего рядом с титруемой пробой помещают такую же порцию анализируемой воды (во второй склянке), добавляя такое же количество индикатора.

6. Постепенно титруйте пробу с помощью мерного шприца с наконечником раствором соляной кислоты (0,05 г-экв/л) при перемешивании до перехода желтой окраски в розовую, определяя общий объем раствора, израсходованного на титрование по метилоранжу ($V_{мо}$, мл). При использовании раствора после определения карбонат-аниона необходимо определить суммарный объем, израсходованный на титрование карбоната и гидрокарбоната.

Обязательно **перемешивайте** раствор при титровании! Момент окончания титрования определяйте по контрольной пробе.

3. Определение ионных форм, обусловливающих потребление кислоты на титрование

В зависимости от соотношения между количествами кислоты, израсходованными на титрование по фенолфталеину ($V_ф$) и метилоранжу ($V_{мо}$), по табл. 9 выберите подходящий вариант для вычисления ионных форм, обусловливающих потребление кислоты при титровании. Раствор после титрования карбонат-аниона оставьте для дальнейшего определения в нем массовой концентрации гидрокарбонат-аниона.

Таблица 9

Определение ионных форм, обусловливающих потребление кислоты на титрование

Соотношение между $V_ф$ и $V_{мо}$	Вклад ионных форм в потребление		
	$V_{OH}(OH)$	$V_K(CO_3^{2})$	$V_{ГК}(HCO_3)$
Vф =0	0	0	V_o
$2V_ф < V_{мо}$	0	$2V_ф$	$V_{мо} - 2V_ф$
$2V_ф = V_{мо}$	0	$V_{мо}$	0
$2V_ф > V_{мо}$	$2V_ф - V_{мо}$	$2(V_{мо}-V_ф)$	0
$V_ф = V_{мо}$	$V_{мо}$	0	0

Примерный порядок использования табл. 9. Выполните действия и ответьте на следующие вопросы.

1. Имеет ли раствор нулевую свободную щелочность? (т.е. при прибавлении фенолфталеина раствор не приобретает окраски или слегка розовеет). Если да, то потребление кислоты обусловлено присутствием только гидрокарбонатов – см. графу 1 табл.9.

2. Является ли потребление кислоты при титровании по фенолфталеину равным общему потреблению кислоты при титровании? Если да, то потребление кислоты обусловлено присутствием только гидроксил-анионов — см. графу 5 табл. 9.

3. Умножьте полученное потребление кислоты при титровании по фенолфталеину на 2 и сравните произведение с общим потреблением ки-

слоты для граф 2-4 табл. 9. В каждом случае определите вклад присутствующих ионных форм в потребление кислоты.

Пример расчета. В первой пробе определили количество раствора кислоты, израсходованное на титрование по фенолфталеину (V = 0,10 мл). Во второй пробе определили количество кислоты, израсходованное на титрование по метилоранжу: $V_{мо}$= 0,25мл. Сопоставляем величины $2 \cdot V_ф$ и $(V_{мо}/(2 \cdot V_ф)) < V_{МО}$. Следовательно, в пробе присутствуют и карбонат-, и гидрокарбонат-анионы, причем потребление кислоты карбонатами составляет $V_к = 2 \cdot V_ф = 0,20$ мл, а гидрокарбонатами – $V_{гк} = V_{мо} - 2V_ф = 0,25 - 0,20 = 0,05$ мл.

4. Проверьте результаты расчета: сумма потребления кислоты на все три формы должна быть равна общему потреблению кислот.

4. Расчет массовой концентрации карбонат- и гидрокарбонат-анионов

1. Определите по табл. 9 вклад различных ионных форм в потребление кислоты при титровании ($V_к$, $V_{гк}$).

2. Рассчитайте массовую концентрацию карбонат-аниона ($С_к$) в мг/л по формуле: $С_к = V_к \cdot 300$.

Полученный результат округлите до целых чисел.

3. Рассчитайте массовую концентрацию гидрокарбонат-аниона ($С_{гк}$) в мг/л по формуле: $С_{гк} = V_{гк} \cdot 305$. Полученный результат округлите до целых чисел.

5. Расчет карбонатной жесткости

Определите карбонатную жесткость ($Ж_к$) в мг-экв/л по формуле:

$Ж_к = С_к \cdot 0,0333 + С_{гк} \cdot 0,0164$.

6. Расчет щелочности

Значение *свободной* щелочности ($Щ_{св}$) в мг-экв/л рассчитайте по формуле:

$Щ_{св} = V_ф \cdot 5$.

Значение *общей щелочности* ($Щ_О$) в мг-экв/л рассчитайте по уравнению:

$Щ_о = V_{мо} \cdot 5$

Величина *карбонатной жесткости* для поверхностных природных вод принимается равной величине общей щелочности (мг-экв/л).

Биогенные элементы. Биогенными элементами (биогенами) традиционно считаются элементы, входящие, в значительных количествах, в состав живых организмов. Круг элементов, относимых к биогенным,

достаточно широк, это – азот, фосфор, сера, железо, кальций, магний, калий и др.

Вопросы контроля качества воды и экологической оценки водоемов внесли в понятие биогенных элементов более широкий смысл: к ним относят соединения (точнее, компоненты воды), которые являются, во-первых, продуктами жизнедеятельности различных организмов и, во-вторых, являются «строительным материалом» для живых организмов. В первую очередь к ним относятся соединения азота (нитраты, нитриты, органические и неорганические аммонийные соединения), а также фосфора (ортофосфаты, полифосфаты, органические эфиры фосфорной кислоты и др.).

Нитраты. Присутствие нитратных ионов в природных водах связано:

- с внутриводоемными процессами нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий;
- атмосферными осадками, которые поглощают образующиеся при атмосферных электрических разрядах оксиды азота (концентрация нитратов в атмосферных осадках достигает 0,9 – 1 мг/дм^3);
- промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, особенно после биологической очистки, когда концентрация достигает 50 мг/дм^3;
- со стоком с сельскохозяйственных угодий и со сбросными водами с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения.

Главными процессами, направленными на понижение концентрации нитратов, являются потребление их фитопланктоном и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ.

В поверхностных водах нитраты находятся в растворенной форме. Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям: минимальная в вегетационный период, она увеличивается осенью и достигает максимума зимой, когда при минимальном потреблении азота происходит разложение органических веществ и переход азота из органических форм в минеральные. Амплитуда сезонных колебаний может служить одним из показателей эвтрофирования водного объекта.

В незагрязненных поверхностных водах концентрация нитрат-ионов не превышает величины порядка десятков микрограммов в 1 дм^3 (в пересчете на азот). С нарастанием эвтрофикации абсолютная концентрация нитратного азота и его доля в сумме минерального азота возрастают, достигая $n \cdot 10^{-1}$ мг/дм^3. В незагрязненных подземных водах содержание нитратных ионов обычно выражается сотыми, десятыми долями миллиграмма и реже единицами миллиграммов в 1 дм^3. Подземные во-

доносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, чем поверхностные водоемы (т.к. отсутствует потребитель нитратов).

При длительном употреблении питьевой воды и пищевых продуктов, содержащих значительные количества нитратов (от 25 до 100 мг/дм^3 по азоту), резко возрастает концентрация метгемоглобина в крови. Крайне тяжело протекают метгемоглобинемии у грудных детей (прежде всего, искусственно вскармливаемых молочными смесями, приготовленными на воде с повышенным – порядка 200 мг/дм^3 – содержанием нитратов) и у людей, страдающих сердечно-сосудистыми заболеваниями. Особенно в этом случае опасны грунтовые воды и питаемые ими колодцы, поскольку в открытых водоемах нитраты частично потребляются водными растениями.

Присутствие нитрата аммония в концентрациях порядка 2 мг/дм^3 не вызывает нарушения биохимических процессов в водоеме; подпороговая концентрация этого вещества, не влияющая на санитарный режим водоема, 10 мг/дм^3. Повреждающие концентрации соединений азота (в первую очередь, аммония) для различных видов рыб составляют величины порядка сотен миллиграммов в 1 дм^3 воды.

В воздействии на человека различают первичную токсичность собственно нитрат-иона; вторичную, связанную с образованием нитрит-иона, и третичную, обусловленную образованием из нитритов и аминов нитрозаминов. Смертельная доза нитратов для человека составляет 8-15 г; допустимое суточное потребление по рекомендациям ФАО/ВОЗ – 5 мг/кг массы тела.

Наряду с описанными эффектами воздействия немаловажную роль играет тот факт, что азот – это один из первостепенных биогенных (необходимых для жизни) элементов. Именно этим обусловлено применение соединений азота в качестве удобрений, но, с другой стороны, с этим связан вклад вынесенного с сельскохозяйственных земель азота в развитие процессов эвтрофикации (неконтролируемого роста биомассы) водоемов. Так, с одного гектара орошаемых земель выносится в водные системы 8-10 кг азота.

ПДК$_в$ нитратов составляет 45 мг/дм^3 (по NO_3^-) (тождественно равен стандарту США для питьевой воды), ПДК$_{вр}$ – 40 мг/дм^3 (по NO_3^-) или 9,1 мг/дм^3 (по азоту).

Нитраты являются солями азотной кислоты и обычно присутствуют в воде. Нитрат-анион содержит атом азота в максимальной степени окисления «+5». Нитратобразующие (нитратфиксирующие) бактерии превращают нитриты в нитраты в аэробных условиях. Под влиянием солнечного излучения атмосферный азот (N_2) превращается также преимущественно в нитраты посредством образования оксидов азота. Многие минеральные удобрения содержат нитраты, которые при избыточном или нерацио-

нальном внесении в почву приводят к загрязнению водоемов. Источниками загрязнения нитратами являются также поверхностные стоки с пастбищ, скотных дворов, молочных ферм и т.п.

Повышенное содержание нитратов в воде может служить индикатором загрязнения водоема в результате распространения фекальных либо химических загрязнений (сельскохозяйственных, промышленных). Богатые нитратными водами сточные канавы ухудшают качество воды в водоеме, стимулируя массовое развитие водной растительности (в первую очередь – сине-зеленых водорослей) и ускоряя *эвтрофикацию* водоемов. Питьевая вода и продукты питания, содержащие повышенное количество нитратов (табл. 10), также могут вызывать заболевания, и в первую очередь у младенцев (так называемая метгемоглобинемия). Вследствие этого расстройства ухудшается транспортировка кислорода с клетками крови и возникает синдром «голубого младенца» (гипоксия). Вместе с тем растения не так чувствительны к увеличению содержания в воде азота, как фосфора.

Таблица 10

Значения предельно допустимых концентраций нитратов для овощей и фруктов, мг/кг

Культура	$ПДК_{пр.}$		Культура	$ПДК_{пр.}$
Листовые овощи	2000		Картофель	250
Перец сладкий	200		Капуста ранняя	900
Кабачки	400		Морковь	250
Дыни	90		Томаты	150
Арбузы	60		Огурцы	150
Виноград столовый	60		Свекла столовая	1400
Яблоки	60		Лук репчатый	80
Груши	60		Лук перо	600

Предлагаемый метод определения нитратов основан на способности салициловой (ортогидроксибензойной) кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты вступать в реакцию нитрования с образованием нитросалициловой кислоты, которая в щелочной среде образует окрашенную в желтый цвет соль.

Определению мешают хлорид-анион при массовой концентрации более 500 мг/л и соединения железа при массовой концентрации более 0,5 мг/л. От влияния соединений железа освобождаются, добавляя сегнетову соль (соль винной кислоты, тартрат калия-натрия $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$); при концентрации хлоридов более 500 мг/л анализируемую воду разбавляют и определение повторяют.

ПДК нитратов в воде водоемов и питьевой воде составляют 45 мг/л (или 10 мг/л по азоту), лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.

Оборудование и реактивы

Баня водяная; ножницы; палочка стеклянная; пипетка на 2 мл или на 5 мл с резиновой грушей (медицинским шприцем) и соединительной трубкой; пипетка-капельница; склянка с меткой «10мл»; стаканчик на 25-50 мл для выпаривания. Защитные очки; перчатки резиновые.

Вода дистиллированная; кислота серная концентрированная; раствор гидроксида натрия (20 %) водный; раствор салициловой кислоты (10 %) спиртовый; сегнетова соль (тартрат калия-натрия) в капсулах по 0,1 г.

Контрольная шкала образцов окраски для определения нитрат-аниона (0,0; 5,0; 15; 30; 50 мг/л) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Внимание! В данном определении используются едкие вещества – концентрированная серная кислота и крепкий раствор гидроксида натрия! С ними необходимо работать на поддоне в резиновых перчатках и защитных очках, соблюдая осторожность. Недопустимо попадание растворов в глаза, на кожу, одежду, мебель.

Выполнение анализа

1. Поместите с помощью пипетки 1,0 мл анализируемой воды в стаканчик для выпаривания. Если в воде содержатся соединения железа в концентрации свыше 0,5 мг/л, в стаканчик вносят также содержимое одной капсулы (0,1 г) сегнетовой соли.

2. Содержимое стаканчика выпарьте досуха на кипящей водяной бане в течение 10-15 мин.

3. Охладите стаканчик до комнатной температуры в течение 5-10 мин.

4. Добавьте в стаканчик пипеткой-капельницей 4-5 капель раствора салициловой кислоты так, чтобы смочить весь сухой остаток.

5. Добавьте другой пипеткой 26-27 капель концентрированной серной кислоты (около 0,5 мл).

Соблюдайте осторожность при добавлении концентрированной серной кислоты! Работать следует в защитных очках и резиновых перчатках!

6. Сухой остаток смешайте с кислотой стеклянной палочкой и разотрите его по дну и стенкам стаканчика.

7. Не вынимая палочку из стаканчика, оставьте его содержимое на 5 минут.

8. Добавьте пипеткой 3-4 мл дистиллированной воды таким образом, чтобы обмыть изнутри стенки стаканчика.

9. Добавьте к содержимому стаканчика 4-5 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. (Для дозировки раствора гидроксида натрия удобно использовать пробирку с меткой «5 мл»). При наличии в анализируемой воде нитрат-анионов раствор в стаканчике сразу окрашивается в желтый цвет.

Соблюдайте осторожность при добавлении раствора гидроксида натрия! Работать следует в защитных очках и резиновых перчатках!

10. Содержимое стаканчика по стеклянной палочке слейте в склянку с меткой «10 мл», ополосните стаканчик и палочку небольшими порциями дистиллированной воды и доведите объем раствора в склянке до 10 мл.

Примечание. При наличии осадка (основных солей магния) раствор оставьте для отстаивания на несколько минут.

11. Окраску раствора в склянке сравните с контрольной шкалой образцов окраски на белом фоне. За результат анализа принимайте значение концентрации нитрат-анионов в мг/л того образца шкалы, который более всего соответствует окраске полученного раствора.

Если окраска содержимого склянки для колориметрирования окажется интенсивнее крайнего образца (50 мг/л), анализируемую воду разбавляют в 5 раз дистиллированной водой и определение повторяют. При вычислении результатов учитывают степень разбавления пробы.

Контроль точности анализа

Контроль точности при определении нитратов проводят с использованием контрольных растворов (см. приложение 1) либо с использованием поверенного (образцового) нитратомера.

Аммоний. Содержание ионов аммония в природных водах варьирует в интервале от 10 до 200 мкг/дм^3 в пересчете на азот. Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано главным образом с процессами биохимической деградации белковых веществ, дезаминирования аминокислот, разложения мочевины под действием уреазы. Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности. В стоках промышленных предприятий содержится до 1 мг/дм^3 аммония, в бытовых стоках – 2-7 мг/дм^3; с хозяйственно-

бытовыми сточными водами в канализационные системы ежесуточно поступает до 10 г аммонийного азота (на одного жителя).

При переходе от олиготрофных к мезо- и эвтрофным водоемам возрастают как абсолютная концентрация ионов аммония, так и их доля в общем балансе связанного азота.

Концентрация аммония в питьевой воде не должна превышать 2 мг/дм^3 по азоту. ПДК$_{вр}$ солевого аммония составляет 0,5 мг/дм^3 по азоту (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

Присутствие аммония в концентрациях порядка 1 мг/дм^3 снижает способность гемоглобина рыб связывать кислород. Признаки интоксикации – возбуждение, судороги, рыба мечется по воде и выпрыгивает на поверхность. Механизм токсического действия – возбуждение центральной нервной системы, поражение жаберного эпителия, гемолиз (разрыв) эритроцитов. Токсичность аммония возрастает с повышением pH среды. Содержание аммония в водоемах с различной степенью загрязненности приведено в табл. 11.

Таблица 11

Содержание аммония в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения (классы водоемов)	Аммонийный азот, мг/дм^3
Очень чистые	0,05
Чистые	0,1
Умеренно загрязненные	0,2-0,3
Загрязненные	0,4-1,0
Грязные	1,1-3,0
Очень грязные	>3,0

Повышенная концентрация ионов аммония может быть использована в качестве индикаторного показателя, отражающего ухудшение санитарного состояния водного объекта, процесса загрязнения поверхностных и подземных вод, в первую очередь, бытовыми и сельскохозяйственными стоками.

Соединения аммония содержат атом азота в минимальной степени окисления «-3». Катионы аммония являются продуктом микробиологического разложения белков животного и растительного происхождения. Образовавшийся таким образом аммоний вновь вовлекается в процесс синтеза белков, участвуя тем самым в биологическом круговороте веществ (цикле азота). По этой причине аммоний и его соединения в небольших концентрациях обычно присутствуют в природных водах.

Существуют два основных источника загрязнения окружающей среды аммонийными соединениями. Аммонийные соединения в больших количествах входят в состав минеральных и органических удобрений, избыточное и неправильное применение которых приводит к загрязнению

водоемов. Кроме того, аммонийные соединения в значительных количествах присутствуют в нечистотах (фекалиях). Не утилизированные должным образом нечистоты могут проникать в грунтовые воды или смываться поверхностными стоками в водоемы. Стоки с пастбищ и мест скопления скота, сточные воды от животноводческих комплексов, а также бытовые и хозяйственно-фекальные стоки всегда содержат большие количества аммонийных соединений. Опасное загрязнение грунтовых вод хозяйственно-фекальными и бытовыми сточными водами происходит при разгерметизации системы канализации. По этим причинам повышенное содержание аммонийного азота в поверхностных водах обычно является признаком хозяйственно-фекальных загрязнений.

Предложенный метод определения массовой концентрации катиона аммония (приведен в ГОСТ 1030) основан на его реакции с реактивом Несслера с образованием окрашенного в щелочной среде в желтый цвет соединения: $2K_2HgI_4+NH_3+3KOH = Hg_2OINH_2+7KI+2H_2O$

желтый

Мешающее влияние железа устраняют добавлением к пробе сегнетовой соли: KCOO(CHOH)COONa.

Концентрацию катионов аммония определяют визуально-колориметрическим методом, сравнивая окраску раствора с контрольной шкалой образцов окраски.

ПДК аммиака и ионов аммония в воде водоемов составляет 2,6 мг/л (или 2,0 мг/л по аммонийному азоту). Лимитирующий показатель вредности – общесанитарный.

Оборудование и реактивы

Ножницы, пипетка на 2 мл, пробирка колориметрическая с меткой «5 мл», шприц медицинский с соединительной трубкой.

Реактив Несслера, сегнетова соль в капсулах по 0,1 г.

Контрольная шкала образцов окраски для определения катиона аммония (0; 0,2; 0,7; 2,0; 3,0 мг/л) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Проведение анализа

1. Налейте анализируемую воду в колориметрическую пробирку до метки «5 мл».

2. Добавьте в воду содержимое одной капсулы (около 0,1 г) сегнетовой соли и туда же пипеткой – 1,0 мл реактива Несслера. Содержимое пробирки перемешайте встряхиванием.

3. Оставьте смесь на 1-2 мин. для завершения реакции.

4. Окраску раствора в склянке сравните на белом фоне с контрольной шкалой образцов окраски.

Контроль точности анализа

Контроль точности анализа при определении аммония проводят с использованием контрольных растворов с известным содержанием катионов аммония (см. приложение 1) либо поверенным (образцовым) прибором для измерения концентрации аммония потенциометрическим методом.

Нитриты. Нитриты представляют собой промежуточную ступень в цепи бактериальных процессов окисления аммония до нитратов (нитрификация – только в аэробных условиях) и, напротив, восстановления нитратов до азота и аммиака (денитрификация – при недостатке кислорода). Подобные окислительно-восстановительные реакции характерны для станций аэрации, систем водоснабжения и собственно природных вод. Кроме того, нитриты используются в качестве ингибиторов коррозии в процессах водоподготовки технологической воды и поэтому могут попасть и в системы хозяйственно-питьевого водоснабжения. Широко известно также применение нитритов для консервирования пищевых продуктов.

В поверхностных водах нитриты находятся в растворенном виде. В кислых водах могут присутствовать небольшие концентрации азотистой кислоты (HNO_2) (не диссоциированной на ионы). Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления NO_2^- в NO_3^-, что указывает на загрязнение водного объекта, т.е. является важным санитарным показателем.

Концентрация нитритов в поверхностных водах составляет сотые (иногда даже тысячные) доли миллиграмма в 1 $дм^3$; в подземных водах концентрация нитритов обычно выше, особенно в верхних водоносных горизонтах (сотые, десятые доли миллиграмма в 1 $дм^3$).

Сезонные колебания содержания нитритов характеризуются отсутствием их зимой и появлением весной при разложении неживого органического вещества. Наибольшая концентрация нитритов наблюдается в конце лета, их присутствие связано с активностью фитопланктона (установлена способность диатомовых и зеленых водорослей восстанавливать нитраты до нитритов). Осенью содержание нитритов уменьшается.

Одной из особенностей распределения нитритов по глубине водного объекта являются хорошо выраженные максимумы, обычно вблизи нижней границы термоклина и в гиполимнионе, где концентрация кислорода снижается наиболее резко.

Для нитритов $ПДК_в$ установлена в размере 3,3 $мг/дм^3$ в виде иона NO_2^- или 1 $мг/дм^3$ в пересчете на азот. $ПДК_{вр}$ – 0,08 $мг/дм^3$ в виде иона

NO_2^- или 0,02 мг/дм^3 в пересчете на азот. Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.

В соответствии с требованиями глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС/GEMS) нитрит- и нитрат-ионы входят в программы обязательных наблюдений за составом питьевой воды и являются важными показателями степени загрязнения и трофического статуса природных водоемов.

Нитриты благодаря способности превращаться в нитраты, как правило, отсутствуют в поверхностных водах. Поэтому наличие в анализируемой воде повышенного содержания нитритов свидетельствует о загрязнении воды, причем с учетом частично прошедшей трансформации азотистых соединений из одних форм в другие.

Предлагаемый метод определения массовой концентрации нитрит-аниона соответствует приведенному в ГОСТ 1030 [32]. Метод основан на реакции нитрат-аниона в среде азотистой кислоты с реактивом Грисса (смесью сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина). При этом протекают реакции диазотирования и азосочетания, в результате которых образуется азосоединение (азокраситель), имеющее пурпурную окраску.

Концентрацию нитрит-анионов определяют визуально-колориметрическим методом, сравнивая окраску раствора с контрольной шкалой образцов окраски.

Реактивы и оборудование

Ножницы, пробирка колориметрическая с меткой «5 мл». Реактив Грисса в капсулах по 0,05 г.

Контрольная шкала образцов окраски для определения нитрит-аниона (0; 0,02; 0,10; 0,50; 1,0 мг/л) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно.

О приготовлении реактива Грисса см. приложение 3.

Выполнение анализа

1. Налейте анализируемую воду в колориметрическую пробирку до метки «5 мл».

2. Добавьте содержимое одной капсулы (около 0,05 г) реактива Грисса в пробирку. Перемешайте содержимое пробирки встряхиванием до растворения смеси.

3. Оставьте пробирку на 20 мин. для завершения реакции.

4. Проведите визуальное колориметрирование пробы. Окраску раствора в пробирке на белом фоне сравните с контрольной шкалой образцов окраски.

Контроль точности анализа

Контроль точности анализа при определении нитритов проводят с использованием контрольных растворов с известным содержанием нитрит-

аниона (см. приложение 1) либо с использованием поверенного (образцового) нитритомера потенциометрическим методом.

Азот общий. Под общим азотом понимают сумму минерального и органического азота в природных водах.

Азотсодержащие соединения находятся в поверхностных водах в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии и могут под влиянием многих физико-химических и биохимических факторов переходить из одного состояния в другое.

Средняя концентрация общего азота в природных водах колеблется в значительных пределах и зависит от трофности водного объекта: для олиготрофных изменяется обычно в пределах 0,3-0,7 мг/дм^3, для мезотрофных – 0,7-1,3 мг/дм^3, для эвтрофных – 0,8-2,0 мг/дм^3.

Сумма минерального азота. Сумма минерального азота – это сумма аммонийного, нитратного и нитритного азота.

Повышение концентрации ионов аммония и нитритов обычно указывает на свежее загрязнение, в то время как увеличение содержания нитратов – на загрязнение в предшествующее время. Все формы азота, включая и газообразную, способны к взаимным превращениям.

Аммиак. В природной воде аммиак образуется при разложении азотсодержащих органических веществ. Хорошо растворим в воде с образованием гидроксида аммония.

ПДК$_в$ аммиака составляет 2,0 мг/дм^3, ПДК$_{вр}$ – 0,05 мг/дм^3 (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

Фосфаты и общий фосфор. Под общим фосфором понимают сумму минерального и органического фосфора. Так же, как и для азота, обмен фосфором между его минеральными и органическими формами, с одной стороны, и живыми организмами – с другой – является основным фактором, определяющим его концентрацию. В природных и сточных водах фосфор может присутствовать в разных видах. В растворенном состоянии (иногда говорят – в жидкой фазе анализируемой воды) он может находиться в виде ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и ее анионов ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}), в виде мета-, пиро- и полифосфатов (эти вещества используют для предупреждения образования накипи, они входят также в состав моющих средств). Кроме того, существуют разнообразные фосфорорганические соединения – нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, фосфолипиды и др., которые также могут присутствовать в воде, являясь продуктами жизнедеятельности или разложения организмов. К фосфорорганическим соединениям относятся также некоторые пестициды.

Фосфор может содержаться и в нерастворенном состоянии (в твердой фазе воды), присутствуя в виде взвешенных в воде труднорастворимых фосфатов, включая природные минералы, белковые, органические фос-

форсодержащие соединения, остатки умерших организмов и др. Фосфор в твердой фазе в природных водоемах обычно находится в донных отложениях, однако может встречаться, и в больших количествах, в сточных и загрязненных природных водах. Формы фосфора в природных водах представлены в табл. 12.

Концентрация общего растворенного фосфора (минерального и органического) в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/дм^3.

Таблица 12

Формы фосфора в природных водах

Химические формы Р	Общий	Фильтруемый (растворенный)	Частицы
Общий	Общий растворенный и взвешенный фосфор	Общий растворенный фосфор	Общий фосфор в частицах
Ортофосфаты	Общий растворенный и взвешенный фосфор	Растворенные ортофосфаты	Ортофосфаты в частицах
Гидролизируемые кислотой фосфаты	Общие растворенные и взвешенные гидролизируемые кислотой фосфаты	Растворенные гидролизируемые кислотой фосфаты	Гидролизируемые кислотой фосфаты в частицах
Органический фосфор	Общий растворенный и взвешенный органический фосфор	Растворенный органический фосфор	Органический фосфор в частицах

Фосфор – важнейший биогенный элемент, чаще всего лимитирующий развитие продуктивности водоемов. Поэтому поступление избытка соединений фосфора с водосбора в виде минеральных удобрений с поверхностным стоком с полей (с гектара орошаемых земель выносится 0,4-0,6 кг фосфора), со стоками с ферм (0,01-0,05 кг/сут на одно животное), с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами (0,003-0,006 кг/сут. на одного жителя), а также с некоторыми производственными отходами приводит к резкому неконтролируемому приросту растительной биомассы водного объекта (это особенно характерно для непроточных и малопроточных водоемов). Происходит так называемое изменение трофического статуса водоема, сопровождающееся перестройкой всего водного сообщества и ведущее к преобладанию гнилостных процессов (и, соответственно, возрастанию мутности, солености, концентрации бактерий).

Один из вероятных аспектов процесса эвтрофикации – рост синезеленых водорослей (цианобактерий), многие из которых токсичны.

Выделяемые этими организмами вещества относятся к группе фосфор- и серосодержащих органических соединений (нервно-паралитических ядов). Действие токсинов сине-зеленых водорослей может проявляться в возникновении дерматозов, желудочно-кишечных заболеваний; в особенно тяжелых случаях – при попадании большой массы водорослей внутрь организма – может развиваться паралич.

В соответствии с требованиями глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС/GEMS) в программы обязательных наблюдений за составом природных вод включено определение содержания общего фосфора (растворенного и взвешенного, в виде органических и минеральных соединений). Фосфор является важнейшим показателем трофического статуса природных водоемов. Основной формой неорганического фосфора при значениях pH водоема больше 6,5 является ион HPO_4^{2-} (около 90 %). В кислых водах неорганический фосфор присутствует преимущественно в виде $H_2PO_4^-$.

Концентрация фосфатов в природных водах обычно очень мала – сотые, редко десятые доли миллиграммов фосфора в 1 $дм^3$, в загрязненных водах она может достигать нескольких миллиграммов в 1 $дм^3$. Подземные воды содержат обычно не более 100 $мкг/дм^3$ фосфатов; исключение составляют воды в районах залегания фосфорсодержащих пород.

Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ. Минимальные концентрации фосфатов в поверхностных водах наблюдаются обычно весной и летом, максимальные – осенью и зимой, в морских водах – соответственно весной и осенью, летом и зимой.

Общее токсическое действие солей фосфорной кислоты возможно лишь при весьма высоких дозах и чаще всего обусловлено примесями фтора.

В методике оценки экологической ситуации, принятой Госкомэкологией РФ, рекомендован норматив содержания растворимых фосфатов в воде – 50 $мкг/дм^3$.

Без предварительной подготовки проб колориметрически определяются неорганические растворенные и взвешенные фосфаты.

Полифосфаты. Полифосфаты можно описать следующими химическими формулами:

$Me_n(PO_3)_n$, $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$, $Me_nH_2P_nO_{3n+1}$.

Полифосфаты применяются для умягчения воды, обезжиривания волокна, как компонент стиральных порошков и мыла, ингибитор коррозии, катализатор, в пищевой промышленности.

Полифосфаты малотоксичны. Токсичность полифосфатов объясняется их способностью к образованию комплексов с биологически важными ионами, особенно с кальцием.

Установленное допустимое остаточное количество полифосфатов в воде хозяйственно-питьевого назначения составляет 3,5 мг/дм^3 (лимитирующий показатель вредности — органолептический).

Фосфаты определяются, как правило, колориметрическим методом (ГОСТ 18309, ИСО 6878) по реакции с молибдатом аммония в кислой среде:

$$HPO_4^{2-}+3NH_4^{+}+12MoO_4^{2-}+23H^{+}=(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]+12H_2O$$

желтый

Образующийся при этом комплекс, продукт желтого цвета, далее под действием восстановителя – хлорида олова (II) – превращается в интенсивно окрашенный синий краситель сложного состава – «молибденовую синь». Концентрацию ортофосфатов в анализируемой воде определяют по окраске пробы, визуально сравнивая ее с окраской образцов на контрольной шкале или измеряя оптическую плотность проб с помощью фотоколориметра.

В данную реакцию из всех присутствующих в воде фосфатов непосредственно вступают только ортофосфаты. Для определения полифосфатов их необходимо предварительно перевести в ортофосфаты путем кислотного гидролиза в присутствии серной кислоты. Многие сложные эфиры фосфорной кислоты также могут быть определены после их кислотного гидролиза в тех же условиях, что и полифосфаты. Реакция кислотного гидролиза на примере пирофосфата протекает следующим образом:

$$Na_4P_2O_7+2H_2SO_4+H_2O=2H_3PO_4+4Na^{+}+2SO_4^{2-}.$$

Некоторые фосфорсодержащие органические соединения могут быть определены только после их минерализации, называемой иногда также «мокрым сжиганием». Минерализация фосфорсодержащих органических соединений проводится при кипячении пробы с добавлением кислоты и сильного окислителя – персульфата или перекиси водорода. В случае использования для этой цели персульфата калия реакция протекает по уравнению:

$$R\text{-}O\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}\text{-}O\text{-}R_1+K_2S_2O_8+H_2SO_4=H_3PO_4+2K^{+}+3SO_4^{2-}+R+R_1,$$

где R и R_1 – органические фрагменты.

Минерализация приводит к превращению в ортофосфаты все, даже труднорастворимые, формы фосфатов в воде. Таким образом определяется содержание *общего фосфора* в любой воде (этот показатель можно определять как для растворенных фосфатов, так и для нерастворимых соединений фосфора). Однако для природных вод, не содержащих или содержащих незначительное количество трудногидролизующихся фосфатов в твердой фазе, минерализации обычно не требуется, и полученный

при анализе гидролизованной пробы результат может с хорошим приближением быть принят за содержание общего фосфора.

Влияние некоторых примесей, которые могут присутствовать в сточных водах – силикатов (более 50 мг/л), соединений железа (III) (более 1 мг/л), сульфидов и сероводорода (более 3 мг/л), снижает точность анализа, что устраняют добавлением к пробе специальных реагентов, входящих в состав тест-комплекта, или изменением операций обработки пробы.

Возможное влияние нитритов (до 25 мг/л) устраняется за счет прибавления к пробе раствора для их связывания (раствора сульфаминовой кислоты). Проведению анализа мешают большие количества хлоридов, нитритов, хроматов, арсенатов, танина.

При анализе фосфатов в гидролизованной пробе непосредственно определяются сумма ортофосфатов и полифосфатов; концентрация же полифосфатов рассчитывается как разность между результатами анализа гидролизованной и негидролизованной пробы. Гидролиз полифосфатов протекает также и при проведении минерализации, т.к. ее проводят в сильнокислой среде.

ПДК полифосфатов (триполифосфат и гексаметафосфат) в воде водоемов составляет 3,5 мг/л в пересчете на ортофосфат-анион PO_4^{3-} , лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Диапазон определяемых концентраций ортофосфатов в воде при визуально-колориметрическом определении – от 0,2 до 7,0 мг/л, при фотометрическом определении – 0,001 – 0,04 мг/л. Определение визуально-колориметрическим методом возможно и при концентрации ортофосфатов более 7,0 мг/л после соответствующего разбавления пробы чистой водой.

Оборудование и реактивы

Колба коническая термостойкая (Эрленмейера) на 150 мл со шлифом, мерная склянка с делениями (5,10,20 мл) с пробкой, холодильник обратный со шлифом, кипелки (стеклянные капилляры, зерна силикагеля), колба мерная вместимостью 50 мл, плитка электрическая с закрытым нагревательным элементом, пипетка-капельница, чашка фарфоровая на 200-500 мл, шприц-дозатор медицинский на 1 мл с соединительной трубкой.

Вода дистиллированная, перманганат калия кристаллический, раствор восстановителя, раствор для связывания нитритов, раствор молибдата, раствор серной кислоты (10 %-ный) водный, раствор серной кислоты (1:3) водный, персульфат аммония в капсулах по 0,5 г.

Контрольная шкала образцов окраски для концентраций ортофосфатов (0; 0,2; 1,0; 3,5; 7,0 мг/л) из состава тест-комплекта или приготовленная самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Выполнение анализа

А. Определение ортофосфатов в питьевой и природной воде

1. Отберите в мерную склянку 20 мл профильтрованной или отстоянной анализируемой воды (пробы), предварительно ополоснув ее 2-3 раза той же водой.

Примечание. При ожидаемой концентрации ортофосфатов более 5 мг/л рекомендуется отбирать 5 мл пробы (склянкой) или 1 мл (шприцем-дозатором), доводя объем раствора в склянке до 20 мл чистой водой, не содержащей ортофосфатов.

2. Добавьте к пробе пипеткой-капельницей 10 капель раствора для связывания нитритов и затем шприцем-дозатором 1 мл раствора молибдата. Склянку закройте пробкой и встряхните для перемешивания раствора.

Раствор молибдата содержит серную кислоту. Соблюдайте осторожность при выполнении данной операции!

3. Оставьте пробу на 5 мин. для полного протекания реакции.

4. Добавьте к пробе пипеткой-капельницей 2-3 капли раствора восстановителя. Склянку закройте пробкой и встряхните для перемешивания раствора. При наличии в воде ортофосфатов раствор приобретает синюю окраску.

Раствор восстановителя содержит соляную кислоту. Соблюдайте осторожность при выполнении данной операции!

5. Оставьте пробу на 5 мин. для полного протекания реакции.

6. Проведите визуальное колориметрирование пробы. Для этого мерную склянку поместите на белое поле контрольной шкалы и, освещая склянку рассеянным белым светом достаточной интенсивности, определите ближайшее по окраске поле контрольной шкалы и соответствующее ему значение концентрации ортофосфатов в мг/л.

При получении результата анализа учтите разбавление пробы чистой водой, введя поправочный коэффициент (например, при разбавлении пробы в 4 раза, т.е. при отборе 5 мл анализируемой воды, полученное по шкале значение концентрации умножьте на 4).

В. Дополнительные операции при определении ортофосфатов в загрязненных поверхностных и сточных водах

При анализе сточных вод выполняются операции, позволяющие устранить мешающее влияние силикатов, соединений железа (III), сульфидов и сероводорода, а также танина.

Для этого выполните следующие операции:

1. Определите универсальной индикаторной бумажкой pH анализируемой воды. При наличии ***сильнощелочной среды*** пробу необходимо нейтрализовать раствором серной кислоты до значений pH 4-8.

2. Если в анализируемой воде ожидается присутствие ***силикатов*** (более 50 мг/л) и соединений ***железа (III)*** (более 1 мг/л), разбавьте пробу перед анализом либо отберите 5 мл воды и доведите объем пробы до 20 мл чистой водой.

3. Если в анализируемой воде ожидается присутствие ***сульфидов и сероводорода*** (более 3 мг/л), приготовьте разбавленный (слегка розовый) раствор перманганата калия и добавьте несколько капель его в пробу. При этом проба должна приобрести слабую розовую окраску (при значительной окраске раствора пробу можно разбавить анализируемой водой).

4. Если в анализируемой воде ожидается присутствие хроматов (более 3 мг/л), измените порядок прибавления растворов: первым прибавьте к пробе раствор восстановителя, а затем – раствор для связывания нитритов и раствор молибдата.

5. Если в анализируемой воде ожидается присутствие ***танина,*** его можно удалить фильтрованием через колонку с активированным углем.

С. Определение гидролизующихся полифосфатов и эфиров фосфорной кислоты

1. Пробу анализируемой воды объемом 50 мл (может быть отобрана с использованием мерной колбы или цилиндра) поместите в коническую колбу.

2. Добавьте к пробе шприцем-дозатором 1 мл раствора серной кислоты (10 %) и несколько кипелок.

3. Присоедините к колбе обратный холодильник. Поместите колбу на электроплитку и кипятите смесь при минимальной мощности нагревания 30 мин.

4. После охлаждения смесь количественно перенесите в мерную колбу. В процессе кипячения происходит потеря растворителя – воды (около 5-10 мл). Потерю воды восполните добавлением в мерную колбу до метки (50 мл) дистиллированной воды, которой предварительно ополосните коническую колбу.

5. Из полученного раствора отберите пробу (20 мл) в мерную склянку и анализируйте ее на содержание ортофосфатов. Полученный результат будет представлять сумму концентраций ортофосфатов и полифосфатов ($C_с$) в пересчете на ортофосфат-анион (PO_4^{3-}).

6. В отдельной пробе анализируемой воды, не подвергая ее кислотному гидролизу, определите концентрацию ортофосфатов $C_{0ф}$, как описано выше.

7. Рассчитайте концентрацию гидролизовавшихся фосфатов ($C_{пф}$) в мг/л по формуле: $C_{пф} = C_с - C_{оф}$,

где: C_c – суммарная концентрация полифосфатов, гидролизовавшихся органических фосфатов и ортофосфатов, определенная в условиях гидролиза, мг/л;

$C_{оф}$ – концентрация ортофосфатов, мг/л.

D. Минерализация и определение общего фосфора

1. В фарфоровую чашку поместите 50 мл анализируемой воды (или меньший объем, разбавленный до 50 мл).

2. Высыпьте в чашку содержимое одной капсулы (0,5 г) персульфата аммония и добавьте туда же 1 мл раствора серной кислоты (1:3).

3. Выпарьте смесь досуха, поместив чашку на нагревательный элемент электрической плитки.

4. Поместите чашку в сушильный шкаф и выдержите ее там в течение 6 час. при температуре 160 °С, после чего дайте остыть чашке до комнатной температуры (около 0,5 часа).

5. После охлаждения к сухому остатку в чашке осторожно прилейте 30 мл дистиллированной воды, перемешивая смесь до растворения солей.

Примечания.

1. Если раствор получился окрашенным, минерализацию повторите или возьмите меньший объем анализируемой воды.

2. Появление белой мути за счет выпадения солей кальция в дальнейшем не мешает определению.

3. Далее раствор перенесите в мерную колбу или склянку, доведите до метки «50 мл» дистиллированной водой и определите содержание ортофосфатов.

4. Содержание общего фосфора (в мг/л) определите по градуировочному графику, предварительно построенному по стандартным растворам, обработанным в соответствии со всеми выполняемыми при минерализации операциями.

Контроль точности анализа

Контроль точности при анализе на содержание фосфатов и общего фосфора может быть выполнен путем тестирования специально приготовленного раствора ортофосфата при концентрациях, равных значениям, приведенным для образцов на контрольной шкале. Для этой цели рекомендуется использовать калий фосфорнокислый однозамещенный KH_2PO_4, обработанный по ГОСТ 4212 [11]. Контрольные растворы приготавливают весовым методом в лабораторных условиях.

Соединения серы.

Сульфаты. Сульфаты присутствуют практически во всех поверхностных водах и являются одними из важнейших анионов. Главным источником сульфатов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения серосодержащих минералов, в основном гипса, а также окисления сульфидов и серы:

$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$;

$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$.

Значительные количества сульфатов поступают в водоемы в процессе отмирания организмов, окисления наземных и водных веществ растительного и животного происхождения и с подземным стоком. В больших количествах сульфаты содержатся в шахтных водах и в промышленных стоках производств, в которых используется серная кислота, например, окисление пирита. Сульфаты выносятся также со сточными водами коммунального хозяйства и сельскохозяйственного производства.

Ионная форма SO_4^{2-} характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации сульфатные ионы склонны к образованию устойчивых ассоциированных нейтральных пар типа $CaSO_4$, $MgSO_4$.

Содержание сульфатных ионов в растворе ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости сульфата кальция $L=6{,}1\cdot10^{-5}$). При низких концентрациях кальция, а также в присутствии посторонних солей концентрация сульфатов может значительно повышаться.

Сульфаты активно участвуют в сложном круговороте серы. При отсутствии кислорода под действием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов, которые при появлении в природной воде кислорода снова окисляются до сульфатов. Растения и другие автотрофные организмы извлекают растворенные в воде сульфаты для построения белкового вещества. После отмирания живых клеток гетеротрофные бактерии освобождают серу протеинов в виде сероводорода, легко окисляемого до сульфатов в присутствии кислорода.

Концентрация сульфата в природной воде изменяется в широких пределах. В речных водах и в водах пресных озер содержание сульфатов часто колеблется от 5-10 до 60 мг/дм^3, в дождевых водах – от 1 до 10 мг/дм^3. В подземных водах содержание сульфатов может достигать значительно больших величин.

Концентрация сульфатов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям и обычно коррелирует с изменением общей минерализации воды. Важнейшим фактором, определяющим ре-

жим сульфатов, является меняющееся соотношение между поверхностным и подземным стоками. Заметное влияние оказывают окислительно-восстановительные процессы, биологическая обстановка в водном объекте и хозяйственная деятельность человека.

Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды и оказывают физиологическое воздействие на организм человека. Поскольку сульфат обладает слабительными свойствами, его предельно допустимая концентрация строго регламентируется нормативными актами. Весьма жесткие требования по содержанию сульфатов предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку сульфаты в присутствии кальция образуют прочную накипь. Вкусовой порог сульфата магния лежит в пределах от 400 до 600 мг/дм^3, для сульфата кальция — от 250 до 800 мг/дм^3.

ПДК сульфатов в воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения составляет 500 мг/дм^3, лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Не замечено, чтобы сульфат в питьевой воде влиял на процессы коррозии, но при использовании свинцовых труб концентрация сульфатов выше 200 мг/дм^3 может привести к вымыванию в воду свинца.

Сульфаты – распространенные компоненты природных вод. Их присутствие в воде обусловлено растворением некоторых минералов – природных сульфатов (гипс), а также переносом с дождями содержащихся в воздухе сульфатов. Последние образуются при реакциях окисления в атмосфере оксида серы (IV) до оксида серы (VI), образования серной кислоты и ее нейтрализации (полной или частичной):

$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$,
$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

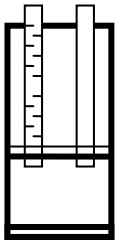
Наличие сульфатов в промышленных сточных водах обычно обусловлено технологическими процессами, протекающими с использованием серной кислоты (производство минеральных удобрений, производства химических веществ). Сульфаты в питьевой воде не оказывают токсического эффекта для человека, однако ухудшают вкус воды: ощущение вкуса сульфатов возникает при их концентрации 250-400 мг/л. Сульфаты могут вызывать отложение осадков в трубопроводах при смешении двух вод с разным минеральным составом, например, сульфатных и кальциевых, в осадок выпадает $CaSO_4$.

Метод определения массовой концентрации сульфат-аниона основан на реакции сульфат-анионов с катионами бария с образованием нерастворимой суспензии сульфата бария по реакции:

$Ba_2 + SO_4^{2-} = BaSO_4$.

О концентрации сульфат-анионов судят по количеству суспензии сульфата бария, которое определяют *турбидиметрическим методом.* Предлагаемый, наиболее простой вариант турбидиметрического метода основан на измерении высоты столба суспензии по его прозрачности и применим при концентрации сульфат-анионов не менее 30 мг/л.

Анализ выполняют в прозрачной воде (при необходимости воду фильтруют). Для работы необходим мутномер – несложное приспособление, которое может быть изготовлено и самостоятельно (см. рис.).



Оборудование и реактивы

Мутномер, пипетка на 2 мл или на 5 мл с резиновой грушей (медицинским шприцем) и соединительной трубкой, пипетка-капельница, пробирки мутномерные с рисунком-точкой на дне и резиновым кольцом-фиксатором, пробка для мутномерной пробирки.

Раствор нитрата бария (насыщенный), раствор соляной кислоты (20%).

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Подготовка к анализу

Экран мутномера устанавливают под углом около 45 ° к подставке. Работа проводится при рассеянном, но достаточно сильном (200-500 Лк) дневном (искусственном, комбинированном) освещении экрана мутномера.

В каждое отверстие мутномера вставляют мутномерную пробирку с надетым на нее резиновым кольцом в положении, фиксирующем пробирку таким образом, чтобы нижняя ее часть была выдвинута в вырез мутномера на расстояние около 1 см (при этом дно пробирки окажется на требуемом расстоянии – около 2 см от экрана).

Выполнение анализа

1. Поместите в отверстия мутномера две пробирки с рисунком на дне. В одну из пробирок налейте анализируемую воду до высоты 100 мм (20–30 мл).

2. Добавьте к содержимому пробирки пипетками 2 капли раствора соляной кислоты и 14–15 капель раствора нитрата бария. Соблюдайте осторожность: нитрат бария токсичен!

3. Герметично закройте пробирку пробкой и встряхните, чтобы перемешать содержимое.

4. Пробирку с раствором оставьте на 5–7 мин. для образования белого осадка (суспензии).

5. Закрытую пробирку снова встряхните, чтобы перемешать содержимое.

6. Пипеткой переносите образовавшуюся суспензию во вторую (пустую) пробирку до тех пор, пока в первой пробирке не появится изображение рисунка на дне. Измерьте высоту столба суспензии в первой пробирке (H_p мм). Наблюдение проводите, направляя свет на вращающийся экран мутномера, установленный под углом 45°.

7. Продолжайте переносить суспензию до тех пор, пока в ней не скроется изображение рисунка. Измерьте высоту столба суспензии во второй пробирке.

8. Рассчитайте среднее арифметическое измерений высоты столба суспензии (h) по формуле:

$$h=\frac{(h_1+h_2)}{2}$$

9. По табл. 13 определите концентрацию сульфат-аниона в *мг/л.*

Таблица 13

Определение концентрации сульфат-аниона

Высота столба суспензии (h), мм	Массовая концентрация сульфат-аниона, мг/л	Высота столба суспензии (h), мм	Массовая концентрация сульфат-аниона, мг/л
100	33	65	50
95	35	60	53
90	38	55	56
85	40	50	59
80	42	45	64
75	45	40	72
70	47	–	–

Хлор. В природе хлор широко распространен – 0,017% (по массе) в земной коре. Наиболее широко распространенные его минералы – галит NaCl (поваренная соль, каменная соль), сильвин KCl, карналлит $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ и др. Мировые запасы каменной соли в недрах Земли составляют $3{,}5{\cdot}10^{15}$ т. Очень много хлоридов растворено в гидросфере.

При нормальных условиях газообразный хлор почти в 2,5 раза тяжелее воздуха (1 л Cl_2 весит 3,24 г). Хлор растворяется в воде с образованием желтоватой хлорной воды. Один объем воды поглощает около двух объемов хлора при комнатной температуре. Хлор очень ядовит, раздражает слизистые оболочки даже в очень малых концентрациях (0,001 мг на 1 л воздуха). Хлор реагирует с подавляющим большинством металлов и неметаллов за исключением кислорода, углерода, азота и благородных газов.

Хлориды. В речных водах и водах пресных озер содержание хлоридов колеблется от долей миллиграмма до десятков, сотен, а иногда и

тысяч миллиграммов на литр. В морских и подземных водах содержание хлоридов значительно выше – вплоть до пересыщенных растворов и рассолов.

Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Концентрация хлоридов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением общей минерализации воды.

Первичными источниками хлоридов являются магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (содалит, хлорапатит и др.), соленосные отложения, в основном галит. Значительные количества хлоридов поступают в воду в результате обмена с океаном через атмосферу, взаимодействия атмосферных осадков с почвами, особенно засоленными, а также при вулканических выбросах. Возрастающее значение приобретают промышленные и сточные воды.

В отличие от сульфатных и карбонатных ионов хлориды не склонны к образованию ассоциированных ионных пар. Из всех анионов хлориды обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабо выраженной способностью к сорбции взвешенными веществами и потреблением водными организмами. Повышенное содержание хлоридов ухудшает вкусовые качества воды, делает ее малопригодной для питьевого водоснабжения и ограничивает применение для многих технических и хозяйственных целей, а также для орошения сельскохозяйственных угодий. Если в питьевой воде есть ионы натрия, то концентрация хлорида выше 250 мг/дм^3 придает воде соленый вкус, в случае хлоридов кальция и магния это наблюдается при концентрациях свыше 1000 мг/дм^3. Концентрации хлоридов и их колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками.

Нет данных о том, что высокие концентрации хлоридов оказывают вредное влияние на человека. ПДК$_в$ составляет 350 мг/дм^3, ПДК $_{вр}$ – 300 мг/дм^3. Лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Предлагаемый метод определения массовой концентрации хлорид-аниона основан на титровании хлорид-анионов раствором нитрата серебра, в результате чего образуется суспензия практически нерастворимого хлорида серебра. Уравнение химической реакции записывается следующим образом:

$Ag^+ + Cl = AgCl$.

В качестве индикатора используется хромат калия, который реагирует с избытком нитрата серебра с образованием хорошо заметного оранжево-бурого осадка хромата серебра по уравнению:

$2Ag^+ + CrO_4 = Ag_2CrO_4$,

Оранжево-бурый

Данный метод получил название метода *аргентометрического титрования.* Титрование можно выполнять для вод с pH 5,0-8,0.

Массовую концентрацию хлорид-аниона ($C_{хл}$) в мг/л вычисляют по уравнению:

$$Схл = \frac{(V_{хл} \cdot H_{х}\ 35{,}5 \cdot 1000)}{V_A},$$

где $V_{хл}$ – объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование, мл;

Н – концентрация титрованного раствора нитрата серебра с учетом поправочного коэффициента, г-экв/л;

V_A – объем воды, взятой на анализ, мл;

35,5 – эквивалентная масса хлора;

1000 – коэффициент пересчета единиц измерений из г/л в мг/л.

Оборудование и реактивы

Пипетка на 2 мл или на 5 мл с резиновой грушей (медицинский шприц) и соединительной трубкой; пипетка-капельница, склянка с меткой «10 мл» с пробкой.

Раствор нитрата серебра (0,05 г-экв/л) титрованный, раствор хромата калия (10 %).

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Выполнение анализа

1. В склянку налейте 10 мл анализируемой воды.
2. Добавьте в склянку пипеткой-капельницей 3 капли раствора хромата калия.
3. Герметично закройте склянку пробкой и встряхните, чтобы перемешать содержимое.
4. Постепенно титруйте содержимое склянки раствором нитрата серебра при перемешивании до появления неисчезающей бурой окраски. Определите объем раствора, израсходованный на титрование ($V_{хл}$, мл).
5. Рассчитайте массовую концентрацию хлорид-аниона ($C_{хл}$, мг/л) по формуле: $C_{хл}=V_{хл} \cdot 178$. Результат округлите до целых чисел.

Активный хлор. Хлор, присутствующий в воде в виде хлорноватистой кислоты или иона гипохлорита, принято называть **свободным хлором**. Хлор, существующий в виде хлораминов (моно- и ди-), а также в виде треххлористого азота, называют **связанным хлором. Общий хлор** – это сумма свободного и связанного хлора.

В промышленности хлор используют при отбеливании в бумажном производстве, производстве ваты, для уничтожения паразитов в холодильных установках и т.д. При растворении хлора в воде образуются соляная и хлорноватистая кислоты:

$Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + Cl^- + HClO$.

В зависимости от условий, таких как pH, температура, количество органических примесей и аммонийного азота, хлор может присутствовать и в других формах, включая ион гипохлорита (OCl^-) и хлорамины.

Активный хлор должен отсутствовать в воде водоемов, лимитирующий показатель вредности – общесанитарный.

Хлор может находиться в воде не только в составе хлоридов, но и в составе других соединений, обладающих сильными окислительными свойствами. К таким соединениям хлора относятся свободный хлор ($C1_2$), гипохлорит-анион (ClO^-), хлорноватистая кислота (HCO), хлорамины (вещества, при растворении в воде которых образуются монохлорамин NH_2C1, дихлорамин $NHC1_2$, трихлорамин $NC1_3$). Суммарное содержание этих соединений называют термином *«активный хлор».* Содержащие активный хлор вещества подразделяют на две группы: сильные окислители – хлор, гипохлориты и хлорноватистая кислота – содержат так называемый «свободный активный хлор», и относительно менее слабые окислители – хлорамины – «связанный активный хлор». Благодаря сильным окислительным свойствам соединения, имеющие активный хлор, используются для обеззараживания (дезинфекции) питьевой воды и воды в бассейнах, а также для химической очистки некоторых сточных вод. Кроме того, некоторые содержащие активный хлор соединения (например, хлорная известь) широко используются для ликвидации очагов распространения инфекционных загрязнений. Наиболее широко для дезинфекции питьевой воды используется свободный хлор.

В природной воде содержание активного хлора не допускается; в питьевой воде его содержание установлено в пересчете на хлор на уровне 0,3-0,5 мг/л в свободном виде и на уровне 0,8-1,2 мг/л в связанном виде. Активный хлор в указанных концентрациях присутствует в питьевой воде непродолжительное время (не более нескольких десятков минут) и нацело удаляется даже при кратковременном кипячении воды. По этой причине *анализ отобранной пробы на содержание активного хлора следует проводить немедленно.*

Интерес к контролю содержания хлора в воде, особенно в питьевой воде, возрос после осознания того факта, что хлорирование воды приводит к образованию заметных количеств хлоруглеводородов, вредных для здоровья населения. Особую опасность представляет хлорирование питьевой воды, загрязненной фенолом. ПДК для фенолов в питьевой воде при отсутствии хлорирования питьевой воды установлена 0,1 мг/л, а в условиях хлорирования (при этом образуются гораздо более токсич-

ные и имеющие резкий характерный запах хлорфенолы) – 0,001 мг/л. Аналогичные химические реакции могут протекать с участием органических соединений природного или техногенного происхождения, приводя к различным токсичным хлорорганическим соединениям – ксенобиотикам.

Предлагаемый йодометрический метод основан на свойстве всех содержащих активный хлор соединений в кислой среде выделять из йодида калия свободный йод:

$$Cl_2+2I^-=I_2+2Cl^-$$
$$ClO^-+2H^++2I^-=I_2+Cl^-+H_2O$$
$$HClO+H^++2I^-=I_2+ Cl^-+H_2O$$
$$NH_2Cl+2H^++2I^-=I_2+NH_4^++ Cl^-$$

Свободный йод оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала как описано при определении растворенного кислорода. Реакцию проводят в буферном растворе при pH 4,5, и тогда определению не мешают нитриты, озон и другие соединения. Однако мешающими определению веществами являются другие сильные окислители, которые также выделяют йод из йодида калия – хроматы, хлораты и др. Концентрации, в которых указанные окислители оказывают мешающее действие, могут присутствовать в сточных водах, но маловероятны в питьевой и природной воде. Метод может использоваться для анализа также мутных и окрашенных вод.

Концентрацию активного хлора (C_{AX}) в мг/л рассчитывают по результатам титрования, для которого обычно используется раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,005 г-экв/л. Расчет проводят по формуле:

$$C_{AX} = \frac{V_T \cdot K \cdot 0{,}177 \cdot 1000}{V_A},$$

где V_T – количество раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,005 г-экв/л, израсходованного на титрование, мл; К – поправочный коэффициент, учитывающий отклонение точной фактической концентрации тиосульфата от значения 0,005 г-экв/л (для большинства случаев значение К принимается равным 1); 0,177 – содержание активного хлора в мг, соответствующее 1 мл раствора тиосульфата с концентрацией 0,005 г-экв/л; V_A – объем пробы воды, взятой для анализа, мл; 1000 – коэффициент пересчета единиц измерения из миллилитров в литры.

Чувствительность метода – 0,3 мг/л при объеме пробы 250 мл, однако при использовании растворов тиосульфата с различной концентрацией объем пробы может составлять, в зависимости от требуемой чувствительно-

сти определения, от 500 до 50 мл воды и менее. Лимитирующий показатель вредности для активного хлора – общесанитарный.

Оборудование и реактивы

Колба коническая на 250-500 мл с градуировкой по объему (если колба не отградуирована, тогда необходим также мерный цилиндр), бюретка или пипетка градуированная на 2-5 мл со шприцем и соединительной трубкой, шприц-дозатор (пипетка) на 1 мл (2 шт.), ножницы.

Калий йодистый в капсулах по 0,5 г, раствор буферный ацетатный (pH 4,5), раствор тиосульфата натрия титрованный (0,005 г-экв/л), раствор крахмала (0,5 %).

О приготовлении растворов см. приложение 3.

1. Налейте в коническую колбу анализируемую воду до метки (например, 50 мл) либо с помощью мерного цилиндра. Колбу предварительно ополосните анализируемой водой.

2. Поместите в колбу при помощи шприца-дозатора или пипетки 1,0 мл ацетатного буферного раствора, содержимое колбы перемешайте.

3. Добавьте в коническую колбу содержимое одной капсулы (около 0,5 г) йодида калия. Перемешайте содержимое колбы до растворения соли.

4. Оттитровывайте выделившийся йод раствором тиосульфата. Для этого в бюретку (пипетку), закрепленную в штативе и соединенную через трубку со шприцем, наберите 2-5 мл раствора тиосульфата и титруйте пробу до слабожелтой окраски.

5. Добавьте ***другим*** шприцем-дозатором (пипеткой) 1 мл раствора крахмала (раствор в колбе синеет) и продолжайте титрование до полного обесцвечивания раствора.

Примечание. После изменения окраски пробу необходимо выдержать еще 0,5 мин. для полного протекания реакции. В случае восстановления окраски необходимо добавить еще некоторое количество раствора титранта.

6.Определите общий объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование (как до, так и после добавления раствора крахмала).

7. Рассчитайте концентрацию суммарного остаточного активного хлора (C_{AX}) в мг/л по формуле, приведенной выше.

При необходимости анализ повторите, уменьшив (увеличив) объем пробы.

В качестве экспрессной ***портативной полевой модификации метода*** с чувствительностью не менее 0,3-0,5 мг/л для определения активного хлора в питьевой, водопроводной и природной воде может быть рекомендовано использование раствора тиосульфата с концентрацией 0,0025 г-экв/л, при отборе пробы 50 мл и титрование с помощью калиброванной пипетки-капельницы. В этом случае концентрация активного хлора (C_{AX}) в мг/л рассчитывается по формуле:

$$C_{AX} = N \bullet 0,1 \bullet K,$$

где: N – количество капель раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование;

0,1 – количество остаточного активного хлора в мг, соответствующее содержанию в 1 капле раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,0025 г-экв/л с учетом титрования пробы воды объемом 50 мл;

К- поправочный коэффициент для данной пипетки-капельницы, установленный экспериментальным путем и учитывающий разницу в объемах капель, отрывающийся от разных пипеток (обычно значение К близко 1).

Пример расчета. При анализе водопроводной воды в результате титрования пробы объемом 50 мл раствором тиосульфата с концентрацией 0,0025 г-экв/л с помощью калиброванной пипетки-капельницы (К=0,92) на титрование израсходовано 11 капель раствора тиосульфата. Следовательно, содержание активного хлора в воде составляет:

$$C_{AX} = 11 \bullet 0,1 \bullet 0,92 = 1,0 \text{ мг/л}.$$

Натрий. Натрий является одним из главных компонентов химического состава природных вод, определяющих их тип. Основным источником поступления натрия в поверхностные воды суши являются изверженные и осадочные породы и самородные растворимые хлористые, сернокислые и углекислые соли натрия. Большое значение имеют также биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия. Кроме того, натрий поступает в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей.

В поверхностных водах натрий мигрирует преимущественно в растворенном состоянии. Концентрация его в речных водах колеблется от 0,6 до 300 мг/дм^3 в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей бассейнов водных объектов. В подземных водах концентрация натрия колеблется в широких пределах – от миллиграммов до граммов и десятков граммов в 1 дм^3. Это определяется со-

ставом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрогеологической обстановки.

$ПДК_в$ натрия составляет 200 мг/дм^3, $ПДК_{вр}$ — 120 мг/дм^3.

Массовую концентрацию катиона натрия ($С_{НА}$) в мг/л определяют расчетным методом, производя вычисление по формуле:

$С_{НА} = (А\text{-}С_{ОЖ}) \cdot 23$,

где: А – сумма массовых концентраций главных анионов (определяется с использованием данных табл. 14), мг-экв/л;

$С_{ОЖ}$ – значение общей жесткости, мг-экв/л;

23 – эквивалентная масса натрия.

Калий. Калий – один из главных компонентов химического состава природных вод. Источником его поступления в поверхностные воды являются геологические породы (полевой шпат, слюда) и растворимые соли. Различные растворимые соединения калия образуются также в результате биологических процессов, протекающих в коре выветривания и почвах. Для калия характерна склонность сорбироваться на высокодисперсных частицах почв, пород, донных отложений и задерживаться растениями в процессе их питания, роста. Это приводит к меньшей подвижности калия по сравнению с натрием, и поэтому калий находится в природных водах, особенно поверхностных, в более низкой концентрации, чем натрий.

В природные воды калий поступает также с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами, а также с водой, сбрасываемой с орошаемых полей, и с поверхностным водным стоком с сельскохозяйственных угодий.

Концентрация в речной воде обычно не превышает 18 мг/дм^3, в подземных водах колеблется от миллиграммов до граммов и десятков граммов в 1 дм^3, что определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрогеологической обстановки.

$ПДК_{вр}$ калия составляет 50 мг/дм^3.

Фтор (фториды). В речные воды фтор поступает из пород и почв при разрушении фторсодержащих минералов (апатит, турмалин) с почвогрунтовыми водами и при непосредственном смыве поверхностными водами. Источником фтора также служат атмосферные осадки. Повышенное содержание фтора может быть в некоторых сточных водах предприятий стекольной и химической промышленности (производство фосфорных удобрений, стали, алюминия), в некоторых видах шахтных вод и в сточных водах рудообогатительных фабрик.

В природных водах фтор находится в виде фторид-иона F^- и комплексных ионов $[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_4]^-$, $[FeF_5]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$, $[TiF_6]^{2-}$ и др.

Миграционная способность фтора в природных водах в значительной степени зависит от содержания в них ионов кальция, дающих с ионами фтора малорастворимое соединение (произведение растворимости фторида кальция $L = 4 \cdot 10^{-11}$). Большую роль играет режим углекислоты, которая растворяет карбонат кальция, переводя его в гидрокарбонат. Повышенные значения pH способствуют увеличению подвижности фтора.

Содержание фтора в речных водах колеблется от 0,05 до 1,9 мг/дм^3, атмосферных осадках – от 0,05 до 0,54 мг/дм^3, подземных водах – от 0,3 до 4,6 мг/дм^3. В термальных водах концентрация фтора достигает в отдельных случаях 10 мг/дм^3, в океанах фтора содержится до 1,3 мг/дм^3.

Фтор является устойчивым компонентом природных вод. Внутригодовые колебания концентрации фтора в речных водах невелики (обычно не более, чем в 2 раза). Фтор поступает в реки преимущественно с грунтовыми водами. Содержание фтора в паводковый период всегда ниже, чем в меженный, так как понижается доля грунтового питания.

Повышенные количества фтора в воде (более 1,5 мг/дм^3) оказывают вредное действие на людей и животных, вызывая костное заболевание (флюороз). Кроме того, избыток фтора в организме осаждает кальций, что приводит к нарушениям кальциевого и фосфорного обменов. Однако очень низкое содержание фтора в питьевых водах (менее 0,01 мг/дм^3) также вредно сказывается на здоровье, вызывая опасность заболевания кариесом зубов. По этим причинам определение концентрации фтора в питьевой воде, а также грунтовых водах (например, воде колодцев и артезианских скважин) и воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения является очень важным.

$ПДК_в$ фтора составляет 1,5 мг/дм^3 (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический).

Предлагаемый метод определения фтора в воде основан на реакции фторидов с лантанализаринкомплексоном. При этом образуется окрашенное в синий цвет тройное комплексное соединение фторида, трехвалентного лантана и ализаринкомплексона.

Определению мешают соединения алюминия, железа и повышенное содержание органических веществ. Алюминий связывает фторид-ионы с образованием комплексов $A1F^{2+}$ и $A1F_2^{+}$. Ввиду того, что содержание алюминия в питьевой и природных водах, имеющих обычно pH 6-8, как правило, очень незначительно, влиянием алюминия пренебрегают.

На определение фтора в данной модификации метода оказывают заметное влияние соединения железа при концентрации более 2 мг/л. Поэтому в сильно железистых водах определение фтора данным методом не проводят (для этой цели используют потенциометрический метод).

При повышенном содержании в анализируемой воде растворенных органических веществ колориметрируемая жидкость приобретает другую (маскирующую) окраску, отличающуюся по цвету от окраски, вызываемой только фторидами. Для устранения этого явления пробу предварительно следует очистить от органических веществ – встряхивать воду с небольшим количеством порошкообразного активированного угля, после чего отфильтровать от угля и только после этого анализировать на содержание фтора.

Оборудование и реактивы

Колориметрическая пробирка с меткой «5 мл», ножницы.

Буферная смесь янтарно-борная в капсулах по 0,1 г, лантанализаринкомплексоновый лак.

Контрольная шкала образцов окраски для определения фторид-иона (0; 0,5-1,2; 1,5-2,0 мг/л) из состава тест-комплекта либо приготовленная самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Выполнение определения

1. Налейте в колориметрическую пробирку анализируемую воду до метки (5 мл).

2. Добавьте содержимое одной капсулы (около 0,1 г) буферной смеси. Перемешайте пробирку встряхиванием до растворения смеси (до pH 5).

3. Добавьте с помощью шприца с наконечником-пипеткой 2,0 мл лантанализаринкомплексонового лака, после чего смесь снова перемешайте.

4. Оставьте смесь на 20 мин. для завершения реакции.

5. Окраску раствора в склянке сравните на белом фоне с контрольной шкалой образцов окраски.

В случае, если окраска пробы окажется интенсивнее образца «2,0 мг/л», анализируемую воду разбавьте в 2-5 раз дистиллированной водой и определение повторите. При вычислении результата учтите величину разбавления пробы.

Контроль точности анализа

Контроль точности анализа при определении фторидов проводят с использованием контрольных растворов с известным содержанием фторид-аниона (см. приложение 1) либо с использованием поверенного (образцового) ионселективного электрода потенциометрическим методом.

Общее солесодержание. Для расчета общего солесодержания по сумме концентраций главных анионов в **миллиграмм-эквивалентной** форме их массовые концентрации, определенные при анализе и выра-

женные в мг/л, умножьте на коэффициенты, указанные в табл. 14, после чего просуммируйте (ГОСТ 1030).

Таблица 14

Коэффициенты пересчета концентраций из мг/л в мг-экв/л

Анионы	Коэффициент
Гидрокарбонат	0,0164
Карбонат	0,0333
Хлорид	0,0282
Сульфат	0,0208
Нитрат	0,0161
Нитрит	0,0217

Концентрацию катиона калия в данном расчете (для природных вод) условно учитывают в виде концентрации катиона натрия. Полученный результат округлите до целых чисел (мг-экв/л).

1.3. Растворенный кислород

Растворенный кислород находится в природной воде в виде молекул O_2. На его содержание в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают ее. К первой группе процессов, обогащающих воду кислородом, следует отнести:

- процесс абсорбции кислорода из атмосферы;
- выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза;
- поступление в водоемы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно пересыщены кислородом.

Абсорбция кислорода из атмосферы происходит на поверхности водного объекта. Скорость этого процесса повышается с понижением температуры, с повышением давления и понижением минерализации. При каждом значении температуры существует равновесная концентрация кислорода, которую можно определить по специальным справочным таблицам, составленным для нормального атмосферного давления. Аэрация – обогащение глубинных слоев воды кислородом – происходит в результате перемешивания водных масс, в том числе ветрового, вертикальной температурной циркуляции и т.д.

Фотосинтетическое выделение кислорода происходит при ассимиляции диоксида углерода водной растительностью (прикрепленными, плавающими растениями и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее, чем выше температура воды, интенсивность

солнечного освещения и больше биогенных (питательных) веществ (P, N и др.) в воде. Продуцирование кислорода происходит в поверхностном слое водоема, глубина которого зависит от прозрачности воды (для каждого водоема и сезона может быть различной, от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров).

К группе процессов, уменьшающих содержание кислорода в воде, относятся реакции потребления его на окисление органических веществ: биологическое (дыхание организмов), биохимическое (дыхание бактерий, расход кислорода при разложении органических веществ) и химическое (окисление Fe^{2+}, Mn^{2+}, NO_2^-, NH_4^+, CH_4, H_2S). Скорость потребления кислорода увеличивается с повышением температуры, количества бактерий и других водных организмов и веществ, подвергающихся химическому и биохимическому окислению. Кроме того, уменьшение содержания кислорода в воде может происходить вследствие выделения его в атмосферу из поверхностных слоев и только в том случае, если вода при данных температуре и давлении окажется пересыщенной кислородом.

В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах – от 0 до 14 мг/дм^3 – и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания зависят от интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/дм^3 растворенного кислорода. В зимний и летний периоды распределение кислорода носит характер стратификации. Дефицит кислорода чаще наблюдается в водных объектах с высокими концентрациями загрязняющих органических веществ и в эвтрофированных водоемах, содержащих большое количество биогенных и гумусовых веществ.

Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/дм^3. Понижение его до 2 мг/дм^3 вызывает массовую гибель (замор) рыбы. Неблагоприятно сказывается на состоянии водного населения и пересыщение воды кислородом в результате процессов фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого и санитарного водопользования содержание растворенного кислорода в пробе, отобранной до 12 часов дня, не должно быть ниже 4 мг/дм^3 в любой период года; для водоемов рыбохозяйственного назначения концентрация растворенного в воде кислорода не должна быть ниже 4 мг/дм^3 в зимний период (при ледоставе) и 6 мг/дм^3 – в летний.

Определение кислорода в поверхностных водах включено в программы наблюдений с целью оценки условий обитания гидробионтов, в том числе рыб, а также как косвенная характеристика оценки качества поверхностных вод и регулирования процесса очистки стоков (табл. 15). Содержание растворенного кислорода существенно для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т.е. фотосинтеза) в водоеме.

Таблица 15

Содержание кислорода в водоемах с различной степенью загрязненности

Уровень загрязненности воды и класс качества	Растворенный кислород		
	лето, мг/дм^3	зима, мг/дм^3	% насыщения
Очень чистые, I	9	14–13	95
Чистые, II	8	12–11	80
Умеренно загрязненные, III	7–6	10–9	70
Загрязненные, IV	5–4	5–4	60
Грязные, V	3–2	5–1	30
Очень грязные, VI	0	0	0

Относительное содержание кислорода в воде, выраженное в процентах его нормального содержания, называется степенью насыщения кислородом.

Эта величина зависит от температуры воды, атмосферного давления и солености. Вычисляется по формуле:

$$M=\frac{a\cdot 101308}{N\cdot P}\cdot 100,$$

где M – степень насыщения воды кислородом, %;

a – концентрация кислорода, мг/дм^3;

P – атмосферное давление в данной местности, Па;

N – нормальная концентрация кислорода при данной температуре, минерализации (солености) и общем давлении 101308 Па.

Растворенный кислород (РК) является весьма неустойчивым компонентом химического состава вод. При его определении особо тщательно следует проводить отбор проб: необходимо избегать контакта воды с воздухом до фиксации кислорода (связывания его в нерастворимое соединение).

В ходе анализа воды определяют концентрацию РК (в мг/л) и степень насыщения им воды (в %) по отношению к равновесному содержанию при данных температуре и атмосферном давлении.

Контроль содержания кислорода в воде – чрезвычайно важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли народного хозяйства, включая черную и цветную металлургию, химическую про-

мышленность, сельское хозяйство, медицину, биологию, рыбную и пищевую промышленность, службы охраны окружающей среды. Содержание РК определяют как в незагрязненных природных водах, так и в сточных водах после очистки. Процессы очистки сточных вод всегда сопровождаются контролем содержания кислорода. Определение РК является частью анализа при определении другого важнейшего показателя качества воды – биохимического потребления кислорода (БПК).

Определение концентрации РК в воде проводится методом йодометрического титрования – методом Винклера, широко используемым и общепринятым при санитарно-химическом и экологическом контроле. Метод определения концентрации РК основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV), количественно связывая при этом кислород. В кислой среде гидроксид марганца (IV) снова переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йода. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Определение РК проводится в несколько этапов. Сначала в анализируемую воду добавляют соль Mn(II), который в щелочной среде реагирует с растворенным кислородом с образованием нерастворимого дегидратированного гидроксида Mn(IV) по уравнению:

$2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- = 2MnO(OH)_2$

Таким образом производится фиксация, т.е. количественное связывание, кислорода в пробе. Фиксация РК, являющегося неустойчивым компонентом в составе воды, должна быть проведена *сразу после отбора пробы.*

Далее к пробе добавляют раствор сильной кислоты (как правило, соляной или серной) для растворения осадка, и раствор йодида калия, в результате чего протекает химическая реакция с образованием свободного йода по уравнению:

$MnO(OH)_2 + 2J^- + 4H^+ = Mn^{2+} + J_2 + 3H_2O$

Затем свободный йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, который добавляют для лучшего определения момента окончания титрования. Реакции описываются уравнениями:

$J_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2\ J^- + S_4O_6^{2-}$

J_2 + крахмал $\Rightarrow$ синее окрашивание

О завершении титрования судят по исчезновению синей окраски (обесцвечиванию) раствора в точке эквивалентности. Количество раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, пропорционально концентрации растворенного кислорода.

В сточных и загрязненных поверхностных водах могут присутствовать компоненты, искажающие результаты определения РК методом Винклера. К таким компонентам относятся следующие загрязняющие вещества.

1. Взвешенные и окрашенные вещества. Они могут помешать определению, адсорбируя йод на своей поверхности или химически взаимодействуя с ним. При наличии в анализируемой воде взвешенных веществ их отделяют отстаиванием (не фильтрованием!) либо осветлением при добавлении раствора алюмокалиевых квасцов и аммиака.

2. Биологически активные взвешенные вещества (например, активный ил биохимических очистных сооружений). Пробы сточных вод, содержащие плохо оседающие взвешенные вещества, которые могут вызвать снижение концентрации кислорода вследствие продолжающейся жизнедеятельности микроорганизмов, необходимо осветлять также прибавлением раствора алюмокалиевых квасцов при одновременном добавлении токсичного для микроорганизмов вещества (растворов сульфаминовой кислоты, хлорида ртути или сульфата меди) сразу после отбора пробы.

3. Восстановители, реагирующие с выделенным йодом в кислой среде (сульфиты, тиосульфаты, сульфиды). Для устранения влияния восстановителей используют метод Росса, основанный на добавках к пробам растворов гипохлорита натрия NaOC1, хлорной извести $CaOC1_2$ и родонида калия KNCS.

4. Окислители, выделяющие йод из йодида калия (активный хлор, нитриты, катионы железа (III) и др.). Влияние железа (III) устраняется добавлением раствора фторида калия.

Влияние нитритов, которые часто встречаются в природных и сточных водах, устраняют добавлением раствора сульфаниловой кислоты, обычно предусмотренного в измерительных комплектах.

Оборудование и реактивы

Батометр любого типа; груша резиновая или медицинский шприц; колба коническая вместимостью 250-300 мл; склянка кислородная калиброванная (100-200 мл) с пробкой; мешалка (стеклянные шарик, палочка и т.п.) известного объема; пипетки мерные на 1 мл и 10 мл; поддон, термометр с ценой деления не более 0,5 °С.

Раствор соли марганца; раствор концентрированной серной кислоты (1:2); раствор тиосульфата натрия (0,02 г-экв/л); раствор крахмала (0,5 %); раствор йодида калия щелочной.

Если в лаборатории имеются приборы для измерения содержания растворенного в воде кислорода (оксиметры), их с успехом можно использовать для выполнения анализов в полевых условиях.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Отбор пробы

Отбор проб на содержание РК имеет ряд особенностей.

Для отбора проб на РК в общем случае (ГОСТ 17.1.5.85) [43] используют батометр, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20-25 см. Для отбора проб воды из поверхностных горизонтов используют эмалированную либо стеклянную посуду. Если отбирается общая проба воды для анализов по разным компонентам, то проба для определения РК должна быть первой, взятой для дальнейшей обработки.

Водой из отобранной пробы ополаскивают 2-3 раза чистые калиброванные склянки из состава комплекта или (если требуется специальная подготовка проб, например, отстаивание) стеклянные бутыли.

Наполнение склянок осуществляют сифоном через резиновую трубку, опущенную до дна склянки. После наполнения кислородной склянки до горлышка ее наполнение продолжают до тех пор, пока не выльется около 100 мл воды, т.е. пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с находившимся в склянке воздухом, и еще один объем. Трубку вынимают из склянки, не прекращая тока воды из батометра. Аналогично проводят заполнение склянки из бутыли с анализируемой водой либо бутыли из батометра (в последнем случае резиновую трубку сифона погружают примерно до половины высоты водяного столба в бутыли). Сразу после заполнения склянки производят фиксацию кислорода, как описано ниже.

Отбор пробы для измерения концентрации РК непосредственно на водоеме выполняют следующим образом.

• Отберите пробу воды в склянку с мешалкой, заполняя водой весь объем склянки.

• Закройте склянку пробкой. (Точное измерение температуры, атмосферного давления необходимы для расчета степени насыщения пробы кислородом.)

Примечание. В склянке не должно остаться пузырьков воздуха. Анализируйте пробу, по возможности, скорее.

Проведение анализа

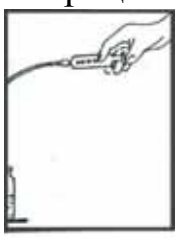
Процесс определения РК проводится в кислородных калиброванных склянках из комплекта и включает:

– специальную обработку пробы для устранения мешающего влияния примесей (выполняется при необходимости, преимущественно при анализе сточных вод);

– фиксацию кислорода, проводимую немедленно после заполнения кислородной склянки;

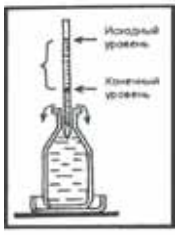
– титрование, которое может быть проведено через некоторое время (но не более суток).

При выполнении анализа несколько раз повторяются следующие операции.



1. Наполнение мерных пипеток растворами проводят с помощью медицинского шприца с соединительной трубкой (а не ртом!).

2. Перенос раствора в наполненной пипетке проводят (при необходимости), герметично зажав ее верхнее отверстие пальцем. Раствор не должен капать с пипетки!

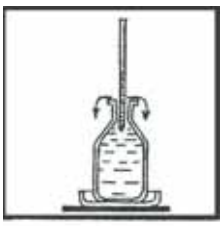


3. Погружение пипетки с раствором в кислородную склянку осуществляют на глубину 2-3 см, как показано на рисунке, и по мере выливания раствора поднимают вверх. Излишек жидкости из склянки стекает через край на подставленную чашку Петри.

4. После введения раствора склянку быстро закрывают пробкой, слегка наклонив ее. Излишек жидкости стекает через край. В склянке не должно остаться пузырьков воздуха. Склянка не должна оставаться открытой.

5. Содержимое склянки перемешивают помещенной внутрь склянки мешалкой, удерживая склянку рукой.

Определение растворенного кислорода в воде природных водоемов.



1. Введите в склянку разными пипетками 1 мл раствора соли марганца, затем 1 мл раствора йодида калия и 1-2 капли раствора сульфаминовой кислоты, после чего закройте склянку пробкой.

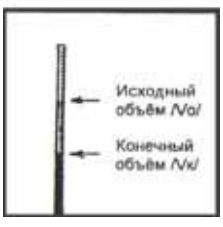
2. Перемешать содержимое склянки с помощью имеющейся внутри мешалки, держа склянку в руке. Дайте отстояться образующемуся осадку не менее 10 мин.

Примечание. Склянку с фиксированной пробкой можно хранить в затемненном месте не более 1 суток.

Титрование

3. Введите в склянку пипеткой 2 мл раствора серной кислоты, погружая пипетку до осадка (не взмучивать!) и постепенно поднимая ее вверх по мере опорожнения.

4. Склянку закройте пробкой и содержимое перемешайте до растворения осадка.



5. Содержимое склянки полностью перенесите в коническую колбу на 250 мл.

Примечание. Определение концентрации РК в воде можно выполнять путем титрования части пробы. При этом в колбу на 100 мл цилиндром переносят 50,0 мл пробы с растворенным осадком. Дальнейшие операции проводят как описано ниже для обработки полной пробы.

6. В бюретку (пипетку), закрепленную в штативе, из состава комплекта наберите 10 мл раствора тиосульфата и титруйте пробу до слабо желтой окраски. Затем добавьте пипеткой 1 мл раствора крахмала (раствор в колбе синеет) и продолжайте титрование до полного обесцвечивания раствора.

7. Определите общий объем раствора тиосульфата, израсходованный на титрование (как до, так и после добавления раствора крахмала).

Вычисление результатов анализа.

В случае титрования всего количества раствора в кислородной склянке массовую концентрацию РК в анализируемой пробе воды ($C_{рк}$) в мг/л рассчитайте по формуле:

$$C_{РК} = \frac{8 \cdot C_Т \cdot V_Т \cdot 1000}{(V - V_i)},$$

где 8 – эквивалентная масса атомарного кислорода;

$C_т$ – концентрация титрованного стандартного раствора тиосульфата, г – экв/л;

$V_т$ – общий объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование (до и после добавления раствора крахмала), мл;

V – внутренний объем калиброванной кислородной склянки с закрытой пробкой (определяется заранее для каждой склянки отдельно), мл;

V_i – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации РК, а также мешалки, мл (рассчитывается как V_i =1 + 1+0,5 = 2,5 мл);

1000 – коэффициент пересчета единиц измерения из г/л в мг/л.

Примечание. Принимается, что потери растворенного кислорода в фиксированной форме при сливе излишков жидкости из склянки и при выполнении других операций много меньше результата измерений (пренебрежимо малы).

В случае титрования части пробы (50,0 мл) в кислородной склянке массовую концентрацию РК в анализируемой пробе воды ($C_{рк}$ в мг/л) рассчитывают по формуле:

$$C_{РК} = \frac{8 \cdot C_т \cdot V_т \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_i)}$$

Пример расчета концентрации растворенного кислорода в воде.

При общем объеме раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, равном 4,7 мл, концентрации раствора тиосульфата 0,02 г-экв/л и объеме кислородной склянки 102,5 мл содержание растворенного кислорода рассчитывается как:

$$C_{РК} = \frac{4{,}7 \cdot 0{,}02 \cdot 8 \cdot 1000}{(102{,}5 - 2{,}5)} = 7{,}52 \text{ мг/л}$$

Для определения *степени насыщения воды кислородом* по табл. 16 определите величину концентрации насыщенного раствора кислорода в воде ($C_н$, мг/л), исходя из температуры воды, зафиксированной в момент отбора пробы.

Таблица 16

Зависимость равновесной концентрации кислорода в воде от температуры (атмосферное давление – 760 мм рт.ст.)

Температура, °С	Равновесная концентрация растворенного кислорода (в мг/л) при изменении температуры на десятые доли ° С ($C_н$)									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,59	12,56	12,53	12,52	12,49
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,10	8,08	8,07	8,05	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

Далее рассчитайте степень насыщения воды кислородом (R) в % с учетом фактической величины атмосферного давления по формуле:

$$R=\frac{C_{рк}\cdot 100\cdot 760}{(C_{н}\cdot P)},$$

где 100 – коэффициент пересчета единиц измерения из мг/л в %;

760 – нормальное атмосферное давление, мм рт.ст.;

$C_{н}$ – величина концентрации насыщенного раствора кислорода для условий отбора, определенная по табл.16.

Р – фактическая величина атмосферного давления в момент отбора пробы.

Примечание. При отсутствии данных об атмосферном давлении в момент отбора допускается его принимать равным нормальному.

Пример расчета степени насыщения воды кислородом.

При значениях $C_{РК}$ = 7,52 мг/л, $C_{н}$ = 9,82 мг/л, Р = 735 мм рт. ст. и температуре воды в момент отбора 16°С степень насыщения составляет:

$$R=\frac{7{,}52\cdot 100\cdot 760}{9{,}82\cdot 735}=79{,}2\%.$$

1.3.1. Биохимическое потребление кислорода (БПК)

В природной воде водоемов всегда присутствуют органические вещества. Их концентрации могут быть иногда очень малы (например, в родниковых и талых водах). Природными источниками органических веществ являются разрушающиеся останки организмов растительного и животного происхождения как живших в воде, так и попавших в водоем с листвы, по воздуху, с берегов и т.п. Кроме природных, существуют также техногенные источники органических веществ: транспортные предприятия (нефтепродукты), целлюлозно-бумажные и лесоперерабатывающие комбинаты (лигнины), мясокомбинаты (белковые соединения), сельскохозяйственные и фекальные стоки и т.д. Органические загрязнения попадают в водоем разными путями, главным образом со сточными водами и дождевыми поверхностными смывами с почвы.

В естественных условиях находящиеся в воде органические вещества разрушаются бактериями, претерпевая аэробное биохимическое окисление с образованием двуокиси углерода. При этом на окисление потребляется растворенный в воде кислород. В водоемах с большим содержанием органических веществ большая часть РК потребляется на биохимическое окисление, лишая таким образом кислорода другие организмы. При этом увеличивается количество организмов, более устойчивых к низкому содержанию РК, исчезают кислородолюбивые виды и появляются ви-

ды, терпимые к дефициту кислорода. Таким образом, в процессе биохимического окисления органических веществ в воде происходит уменьшение концентрации РК, и эта убыль косвенно является мерой содержания в воде органических веществ. Соответствующий показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК).

Степень загрязнения воды органическими соединениями определяют как количество кислорода, необходимое для их окисления микроорганизмами в аэробных условиях. Биохимическое окисление различных веществ происходит с различной скоростью. К легкоокисляющимся («биологически мягким») веществам относят формальдегид, низшие алифатические спирты, фенол, фурфурол и др. Среднее положение занимают крезолы, нафтолы, ксиленолы, резорцин, пирокатехин, анионоактивные ПАВ и др. Медленно разрушаются «биологически жесткие» вещества, такие, как гидрохинон, сульфанол, неионогенные ПАВ и др.

Определение БПК основано на измерении концентрации РК в пробе воды непосредственно после отбора, а также после инкубации пробы. Инкубацию пробы проводят без доступа воздуха в кислородной склянке (т.е. в той же посуде, где определяется значение РК) в течение времени, необходимого для протекания реакции биохимического окисления. Так как скорость биохимической реакции зависит от температуры, инкубацию проводят в режиме постоянной температуры (20 ± 1) °С, причем от точности поддержания значения температуры зависит точность выполнения анализа на БПК. Обычно определяют БПК за 5 суток инкубации ($БПК_5$), однако содержание некоторых соединений более информативно характеризуется величиной БПК за 10 суток или за период полного окисления ($БПК_{10}$ или $БПК_{полн}$ соответственно). Погрешность в определении БПК может внести также освещение пробы, влияющее на жизнедеятельность микроорганизмов и способное в некоторых случаях вызывать фотохимическое окисление. Поэтому инкубацию пробы проводят без доступа света (в темном месте).

Величина БПК увеличивается со временем, достигая некоторого максимального значения $БПК_{полн}$, причем загрязнители различной природы могут повышать (понижать) значение БПК. Динамика биохимического потребления кислорода при окислении органических веществ в воде приведена на рис. 1.

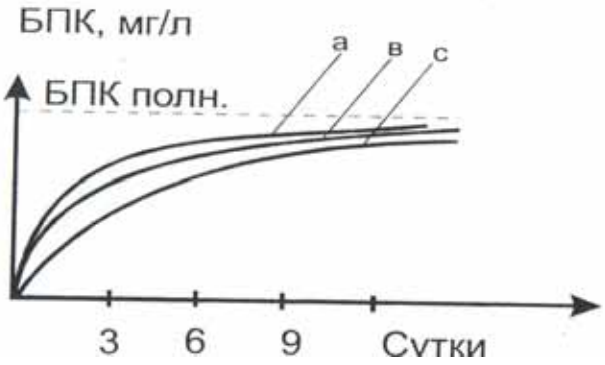


Рис. 1. Динамика биохимического потребления кислорода:
а – легкоокисляющиеся вещества – сахара, формальдегид, спирты, фенолы и т.п.; в – нормально окисляющиеся вещества – нафтолы, крезолы, аниогенные ПАВ, сульфанол и т.п.; с – тяжело окисляющиеся вещества – неионогенные ПАВ, гидрохинон и т.п.

Таким образом, БПК – количество кислорода в *миллиметрах,* требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях, без доступа света, при 20 ºС, за определенный период в результате протекающих в воде биохимических процессов. Ориентировочно принимают, что $БПК_5$ составляет около 70 % $БПК_{полн}$, но может составлять от 10 до 90 % в зависимости от окисляющегося вещества.

В лабораторных условиях наряду с $БПК_{полн}$ определяется $БПК_5$ – биохимическая потребность в кислороде за 5 суток.

В поверхностных водах величины $БПК_5$ изменяются обычно в пределах 0,5–4 мг O_2/дм^3 и подвержены сезонным и суточным колебаниям.

Сезонные колебания зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода. Влияние температуры сказывается через ее воздействие на скорость процесса потребления, которая увеличивается в 2–3 раза при повышении температуры на 10 ^oC. Влияние начальной концентрации кислорода на процесс биохимического потребления кислорода связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой кислородный оптимум для развития в целом и для физиологической и биохимической активности.

Суточные колебания величин $БПК_5$ также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 мг O_2/дм^3 в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин $БПК_5$ в зависимости от степени загрязненности водоемов (табл.17).

Для водоемов, загрязненных преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами, $БПК_5$ составляет обычно около 70% $БПК_{полн}$.

Таблица 17

Величины $БПК_5$ в водоемах с различной степенью загрязненности [1]

Степень загрязнения (классы водоемов)	$БПК_5$, мг $O_2/дм^3$
Очень чистые	0,5–1,0
Чистые	1,1–1,9
Умеренно загрязненные	2,0–2,9
Загрязненные	3,0–3,9
Грязные	4,0–10,0
Очень грязные	10,0

В зависимости от категории водоема величина $БПК_5$ регламентируется следующим образом: не более 3 мг $O_2/дм^3$ для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мг $O_2/дм^3$ для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования. Для морей (I и II категории рыбохозяйственного водопользования) пятисуточная потребность в кислороде ($БПК_5$) при 20 ^oC не должна превышать 2 мг $O_2/дм^3$.

Определение $БПК_5$ в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически окисляемых органических веществ, условий обитания гидробионтов и в качестве интегрального показателя загрязненности воды. Необходимо использовать величины $БПК_5$ при контролировании эффективности работы очистных сооружений.

$БПК_{полн.}$ Полным биохимическим потреблением кислорода ($БПК_{полн.}$) считается количество кислорода, требуемое для окисления органических примесей до начала процессов нитрификации. Количество кислорода, расходуемое для окисления аммонийного азота до нитритов и нитратов, при определении БПК не учитывается. Для бытовых сточных вод (без существенной примеси производственных) определяют $БПК_{20}$, считая, что эта величина близка к $БПК_{полн.}$

Полная биологическая потребность в кислороде $БПК_{полн.}$ для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (I и II категории) при 20^oC не должна превышать 3 мг $O_2/дм^3$.

Особенностью биохимического окисления органических веществ в воде является сопутствующий ему процесс нитрификации, искажающий характер потребления кислорода (рис. 2).

Нитрификация протекает под воздействием особых нитрифицирующих бактерий – Nitrozomonas, Nitrobacter и др. Эти бактерии обеспечивают окисление азотсодержащих соединений, которые обычно присутствуют в загрязненных природных и некоторых сточных водах, и тем самым способствуют превращению азота сначала из аммонийной в нитритную, а затем и нитратную формы. Соответствующие процессы описываются уравнениями:

$2NH_4^+ + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O + 2H^+ + Q$,

$2HNO_2+O_2=2HNO_3+Q$,

где Q – энергия, высвобождающаяся при реакциях.

Процесс нитрификации происходит и при инкубации пробы в кислородных склянках. Количество кислорода, пошедшее на нитрификацию, может в несколько раз превышать количество кислорода, требуемое для биохимического окисления органических углеродсодержащих соединений. Начало нитрификации можно зафиксировать по минимуму на графике суточных приращений БПК за период инкубации. Нитрификация начинается приблизительно на 7-е сутки инкубации (см. рис. 2), поэтому при определении БПК за 10 и более суток необходимо вводить в пробу специальные вещества – ингибиторы, подавляющие жизнедеятельность нитрифицирующих бактерий, но не влияющие на обычную микрофлору (т.е. на бактерии-окислители органических соединений). В качестве ингибитора применяют тиомочевину (тиокарбамид), который вводят в пробу либо в разбавляющую воду в концентрации 0,5 мг/мл.

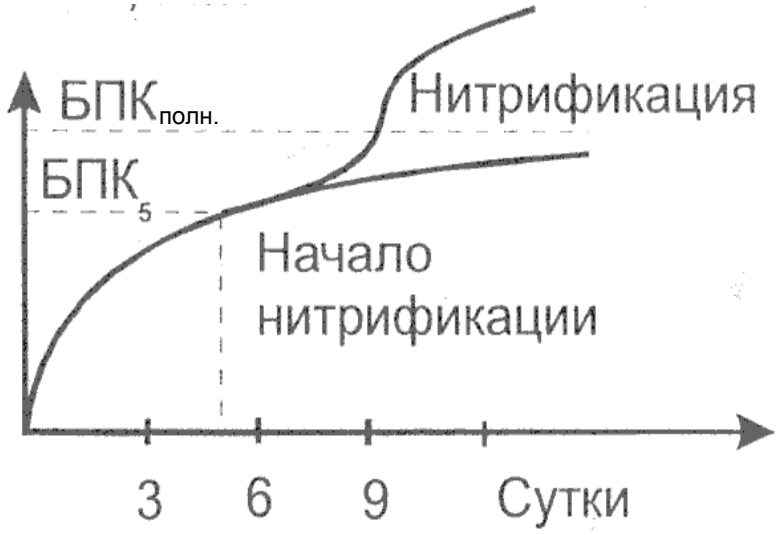


Рис. 2. Изменение характера потребления кислорода при нитрификации

В то время как и природные, и хозяйственно-бытовые сточные воды содержат большое количество микроорганизмов, способных развиваться за счет содержащихся в воде органических веществ, многие виды промышленных сточных вод стерильны, или содержат микроорганизмы, которые не способны к аэробной переработке органических веществ. Однако микробы можно адаптировать (приспособить) к присутствию различных соединений, в том числе токсичных. Поэтому при анализе таких сточных вод (для них характерно, как правило, повышенное содержание органических веществ) обычно применяют разбавление водой, насыщенной кислородом и содержащей добавки адаптированных микроорганизмов. При определении $БПК_{полн}$ промышленных сточных вод предварительная адаптация микрофлоры имеет решающее значение для получения достоверных результатов анализа, т.к. в состав

таких вод часто входят вещества, которые сильно замедляют процесс биохимического окисления, а иногда оказывают токсическое действие на бактериальную микрофлору.

Для исследования различных промышленных сточных вод, которые трудно подвергаются биохимическому окислению, используемый метод может применяться в варианте определения полного БПК ($БПК_{полн}$).

Если в пробе очень много органических веществ, к ней добавляют разбавляющую воду. Для достижения максимальной точности анализа БПК анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой должна содержать такое количество кислорода, чтобы во время инкубационного периода произошло снижение его концентрации на 2 мг/л и более, причем остающаяся концентрация кислорода спустя 5 суток инкубации должна составлять не менее 3 мг/л. Если же содержание РК в воде недостаточно, то пробу воды предварительно аэрируют для насыщения кислородом воздуха. Наиболее правильным (точным) считается результат такого определения, при котором израсходовано около 50 % первоначально присутствовавшего в пробе кислорода.

В поверхностных водах величина $БПК_5$ колеблется в пределах от 0,5 до 5,0 мг/л; она подвержена сезонным и суточным изменениям, которые, в основном, зависят от изменения температуры и от физиологической и биохимической активности микроорганизмов. Весьма значительны изменения $БПК_5$ природных водоемов при загрязнении сточными водами.

Норматив на $БПК_{полн}$ не должен превышать: для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования – 3 мг/л, для водоемов культурно-бытового водопользования – 6 мг/л. Соответственно можно оценить предельно допустимые значения $БПК_5$ для тех же водоемов, равные примерно 2 мг/л и 4 мг/л.

Определение концентрации растворенного кислорода при анализе воды на БПК может выполняться различными методами. Наиболее распространен для определения РК при анализе БПК метод йодометрического титрования – метод Винклера (подробно описан в разделе «Растворенный кислород»).

Мешающее влияние на определение БПК оказывают процессы, происходящие в пробе в промежуток времени между отбором пробы и ее обработкой в лаборатории. Для исключения этого влияния начинать определение необходимо сразу же на месте отбора пробы. При этом следует соблюдать те же условия, что и при работе в лаборатории (хранение пробы в темноте, без доступа воздуха, при температуре 20°С).

Поскольку анализ на БПК связан с определением РК, мешающее влияние на результат анализа могут оказывать те же примеси, которые мешают точному определению РК (взвешенные и окрашенные вещества,

биологически активные взвешенные вещества, восстановители и окислители). Следует отметить, что мешающее влияние указанные компоненты оказывают, как правило, в концентрациях, встречающихся только в сточных и загрязненных поверхностных водах.

В полевом варианте предлагаемый метод определения БПК предусматривает определение $БПК_5$ для относительно незагрязненных и обычно достаточно насыщенных кислородом природных поверхностных вод, поэтому аэрация проб, добавление разбавляющей воды и введение ингибиторов нитрификации не проводятся. Используемый метод применяется в том числе для арбитражного анализа поверхностных и сточных вод при содержании органических веществ, соответствующем потреблению кислорода на их окисление до 6 мг/л. Однако при высоком содержании органических веществ в воде данный метод в предлагаемом, упрощенном, варианте не может дать точных результатов (весь РК расходуется еще до окончания 5-дневной инкубации), поэтому необходимо применять разбавление пробы незагрязненной аэрированной водой.

Альтернативным методом определения БПК может быть метод с электродным (потенциометрическим) измерением концентрации РК с помощью оксиметра. При этом следует иметь в виду все вышеизложенные особенности БПК как показателя качества воды, также биохимические процессы, протекающие в пробе.

Оборудование и реактивы

Оборудование, реактивы и принадлежности для определения растворенного кислорода методом Винклера; кислородные калиброванные склянки для инкубирования проб; чашки Петри; термостат-инкубатор, обеспечивающий поддержание температуры (20±1)°С.

Проведение анализа

1. Отберите пробы воды в кислородные склянки (не менее 3 шт.), как описано в методе определения РК.

Примечание. Для получения представительной пробы отбор проб воды проводите, по возможности, на удалении от берегов, дна, водных растений и т.п., которые могут быть источниками выделений в воду органических веществ и/ или микроорганизмов.

2. В первой склянке сразу же фиксируйте кислород и определите концентрацию РК.

3. Другие склянки – инкубационные (две или больше) поместите в темноте в инкубатор через водяной затвор из чашки Петри, как показано на рисунке (это воспрепятствует контакту воды в склянке с воздухом).

Примечание. Инкубации желательно подвергнуть несколько проб, т.к. в случае получения ошибочных результатов (об этом можно судить по сходимости анализов проб) выполнить анализ повторно будет уже невозможно.

4. По истечении 5 суток инкубации в склянках определите концентрацию остаточного РК как среднее арифметическое результатов по каждой инкубационной склянке.

5. Рассчитайте значение $БПК_5$ в мг/л по формуле:

$БПК_5=C_1-C_2$,

где C_1 – концентрация РК в первоначальной пробе, мг/л; C_2 – средняя концентрация РК по истечении периода инкубации, мг/л.

1.3.2. Окисляемость, или химическое потребление кислорода (ХПК)

Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях, называется окисляемостью. Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная, бихроматная, иодатная, цериевая. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и иодатной окисляемости воды.

Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 $дм^3$ воды.

Состав органических веществ в природных водах формируется под влиянием многих факторов. К числу важнейших относятся внутриводоемные биохимические процессы продуцирования и трансформации, поступления из других водных объектов, с поверхностными и подземными стоками, с атмосферными осадками, с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам, в том числе по устойчивости к действию разных окислителей. Соотношение содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения.

В поверхностных водах органические вещества находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние в рутинном анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтрованных (растворенное органическое вещество) и нефильтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Величины окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхож-

дения, поступающих из болот, торфяников и т.п. Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 дм^3), исключение составляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2–3 мг О/дм^3, реки равнинные – 5–12 мг О/дм^3, реки с болотным питанием – десятки миллиграммов на 1 дм^3.

Окисляемость подвержена закономерным сезонным колебаниям. Их характер определяется, с одной стороны, гидрологическим режимом и зависящим от него поступлением органических веществ с водосбора, с другой – гидробиологическим режимом.

В водоемах и водотоках, подверженных сильному воздействию хозяйственной деятельности человека, изменение окисляемости выступает как характеристика, отражающая режим поступления сточных вод. Для природных малозагрязненных вод рекомендовано определять **перманганатную окисляемость**; в более загрязненных водах определяют, как правило, **бихроматную окисляемость** (ХПК).

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования величина ХПК не должна превышать 15 мг О/дм^3; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина ХПК до 30 мг О/дм^3.

В программах мониторинга ХПК используется в качестве меры содержания органического вещества в пробе, которое подвержено окислению сильным химическим окислителем. ХПК применяют для характеристики состояния водотоков и водоемов, поступления бытовых и промышленных сточных вод (в том числе, и степени их очистки), а также поверхностного стока (табл. 18).

Для вычисления концентрации углерода, содержащегося в органических веществах, значение ХПК (мг О/дм^3) умножается на 0,375 (коэффициент, равный отношению количества вещества – эквивалента углерода к количеству вещества – эквивалента кислорода).

Таблица 18

Величины ХПК в водоемах с различной степенью загрязненности [1]

Степень загрязнения (классы водоемов)	ХПК, *мг О/дм^3*
Очень чистые	1
Чистые	2
Умеренно загрязненные	3
Загрязненные	4
Грязные	5–15
Очень грязные	>15

Присутствующие в воде органические соединения могут претерпевать не только аэробное биохимическое окисление в результате жизнедеятельности бактерий, используемое при определении БПК. При наличии в пробе воды сильных окислителей и соответствующих условий протекают химические реакции окисления органических веществ, причем характеристикой процесса химического окисления, а также мерой содержания в пробе органических веществ является потребление в реакции кислорода, химически связанного в окислителях. Показатель, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода, называется *химическим потреблением кислорода (ХПК)*. Являясь интегральным (суммарным) показателем, ХПК в настоящее время считается одним из наиболее информативных показателей антропогенного загрязнения вод. Этот показатель, в том или ином варианте, используется повсеместно при контроле качества природных вод, исследовании сточных вод и др. Результаты определения окисляемости выражаются в миллиграммах потребленного кислорода на 1 л воды (мгО/л).

Однако не все органические вещества в равной степени участвуют в реакции химического окисления. Так же, как и при биохимическом окислении, при химическом окислении можно выделить группы легко, нормально и тяжело окисляющихся органических веществ. Поэтому всегда существует разница между теоретически возможным и практически достигаемым значениями ХПК.

Теоретическим значение ХПК ($ХПК_{теор}$) называют количество кислорода (или окислителя в пересчете на кислород) в мг/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, т.е. всех способных окисляться элементов из состава органического соединения. При таком окислении углерод теоретически количественно окисляется до CO_2, а сера и фосфор (если они присутствуют в соединении) – до SO_3 и P_2O_5. Азот превращается в аммонийную соль; кислород, входивший в состав окисляемых органических молекул, является «строительным материалом» для образующихся продуктов окисления, а водород переходит в структуру H_2O или аммонийной соли.

Например, при окислении синильной кислоты и гликоля протекают реакции:

$HCN+H_2O+O=NH_3+CO_2$;

$H_2NCH_2COOH+3O=NH_3+2CO_2+H_2O$.

Практически используемые методы определения ХПК дают результаты, близкие к $ХПК_{теор}$, но всегда отклоняющиеся в ту или иную сторону. При наличии трудно окисляющихся органических веществ их окисление за время реакции проходит не полностью, и это приводит к занижению результата. В то же время, при наличии в пробе неорганических восстанови-

телей, также потребляющих кислород на собственное окисление, результат получается завышенный. Совместное действие обоих факторов и вызывает отклонение реального ХПК от $ХПК_{теор}$.

Таким образом, окисляемость, или ХПК, характеризует *общее количество содержащихся в воде восстановителей (органических и неорганических), реагирующих с сильными окислителями.* В качестве таких окислителей обычно используют бихромат- и перманганат-анионы, и соответственно называются основные методы определения ХПК — бихроматный и перманганатный. Следует отметить, что результаты определения окисляемости одной и той же воды с помощью разных окислителей обычно неоднозначны из-за неодинаковой степени окисления веществ, присутствующих в воде. Результаты зависят также от свойств окислителя, его концентрации, температуры, pH, продолжительности окисления и др. Получаемые результаты сопоставимы только в том случае, когда *точно соблюдены все условия проведения анализа.*

Бихроматная окисляемость позволяет получить значение ХПК, наиболее приближенное к $ХПК_{теор}$, т.е. наиболее полное окисление достигается бихроматом калия. Поэтому определение бихроматной окисляемости является основным методом определения ХПК. Именно бихроматную окисляемость часто называют «химическим потреблением кислорода». В условиях этого метода большинство органических соединений окисляется на 95 % и более, однако окисляются не все соединения (толуол, бензол, пиридин, парафин и др. практически не окисляются). Катализатором окисления является сульфат серебра, который добавляется в аналитическую рецептуру для ускорения реакции и повышения полноты окисления органических веществ. Избыток бихромата оттитровывается раствором соли Мора. Реакцию проводят в жестких условиях – в 50 %-ной (разбавление 1:1) серной кислоте при кипячении. Содержание неорганических восстановителей в пробе определяют отдельно специальными методами и вычитают из ХПК пробы.

Бихромат при этом восстанавливается согласно уравнению:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr_3^+ + 7H_2O$.

В таких условиях получаемый результат обычно составляет 95-98 % от $ХПК_{теор}$.

На примере окисления фталата калия бихроматом реакцию можно записать следующим образом:

$$2KC_8H_5O_4 + 10K_2Cr_2O_7 + 41H_2SO_4 = 16CO_2 + 46H_2O + 10Cr_2(SO_4)_3 + 11K_2SO_4$$

Из уравнения реакции следует, что на окисление 2 молекул фталата калия расходуется 16 молекул кислорода, связанного в бихромате. В весовом отношении $ХПК_{теор}$ для 1 мг фталата калия составляет 1,175 мгО.

Значения $ХПК_{теор}$ (в мг кислорода на 1 мг вещества) для разных соединений, по данным [26], приведены в табл. 19.

Таблица 19

Значения $ХПК_{теор}$ для разных соединений

Соединение	$ХПК_{теор}$, мгО/л
Щавелевая кислота	0,18
Синильная кислота	0,59
Гликоль	0,64
Глюкоза	1,07
Уксусная кислота	1,07
Сахароза	1,12
Масляная кислота	1,82
Этанол	2,09
Додецилбензоат натрия	2,34
Фенол	2,38
Бутанол	2,59

Бихроматная окисляемость определяется методом титрования. Соответствующие методики, с незначительными различиями, регламентированы как отечественными руководящими документами, так и международным стандартом ИСО 6060. Согласно методу титрования, избыток бихромата калия после операции окисления (уравнение реакции см. выше) оттитровывают солью Мора в присутствии индикатора, в качестве которого обычно используется ферроин – комплекс 1,10-фенатролина с сульфатом железа (II) (в качестве индикатора может быть также использована М-фенилантраниловая кислота). При этом катион Fe^{2+} в титранте реагирует с катионом хрома:

$$3Fe^{2+} + Cr^{6+} = 3Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Индикатор образует интенсивно окрашенное соединение с Fe^{2+} и бесцветное – с Fe^{3+}. По этой причине, когда восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} завершено, Fe^{2+} реагирует с индикатором с образованием ферроинового комплекса. При этом окраска раствора отчетливо изменяется от синевато-зеленой до красно-коричневой, что указывает момент окончания титрования. Момент окончания титрования может быть установлен также потенциометрически.

Для определения ХПК, наряду с окислением бихроматом, проводят также окисление перманганатом. Соответствующий показатель называется ***перманганатной окисляемостью*** (за рубежом также используют термин «перманганатный индекс»). Перманганатная окисляемость является мерой загрязнения воды окисляемыми органическими и неорганическими веществами, способными к окислению в условиях анализа, и такими условиями являются окисление 0,01 н. раствором перманганата калия в сернокислой среде или кипячении в течение 10 мин.

Уравнение реакции при окислении пробы перманганатом можно записать следующим образом:

$MnO_4^- + 8H^+ + 3e^- = Mn^{4+} + 4H_2O$

Для определения перманганатной окисляемости используется более простой метод, чем для бихроматной окисляемости, однако он имеет ограниченное применение. Так, определение перманганатной окисляемости может быть рекомендовано (и широко используется) лишь при анализе *природных* вод для контроля за динамикой содержания легкоокисляющихся веществ природного происхождения (например, гуминовых кислот). И это понятно, т.к. "жестко" окисляющиеся органические загрязнители, часто присутствующие в сточных водах, в природной воде практически не встречаются. Следует отметить также, что *именно перманганатная окисляемость является единственным показателем ХПК, регламентирующим качество питьевой воды согласно СанПиН 2.1.4.559-96* (норматив составляет 5,0 мгО/л) [44] .

Определение перманганатной окисляемости может давать некорректные результаты при анализе сточных вод по следующим причинам:

1) перманганат – недостаточно сильный окислитель, поэтому окисление многих веществ проходит неполно или совсем не проходит;

2) при кипячении растворов, содержащих перманганат, последний разлагается до диоксида марганца и кислорода (как в кислой, так и в щелочной средах). Выпадающий диоксид марганца каталитически ускоряет процесс, однако в холостой пробе или относительно чистой воде этого не происходит. Процесс осложняется тем, что количество выпадающего диоксида марганца зависит от условий и состава анализируемой пробы.

Следует отметить, что в природных водах содержание трудно окисляющихся органических веществ обычно крайне мало, и результаты, получаемые при анализе природных вод бихроматным и перманганатным методами, практически достаточно близки.

Перманганатную окисляемость используют для оценки качества питьевой, водопроводной воды, природной воды источников водоснабжения и др. Ее определение предусмотрено ГОСТ 2761 при обследовании источников хозяйственно-питьевого водоснабжения. Более загрязненные поверхностные и сточные воды также, с известным приближением, можно анализировать этим методом, однако их необходимо разбавлять. Перманганатную окисляемость нельзя рассматривать как меру теоретического потребления кислорода или общего содержания органических веществ в воде, т.к. ряд органических соединений в условиях этого метода окисляется лишь частично.

Таким образом, для характеристики ХПК как показателя химической активности пробы, традиционно используются методы «мокрой» химии. Тем не менее, ХПК определяют также и «сухимии» приборными методами. Например, методами сжигания органических веществ пробы в токе кислорода или CO_2. Эти методы также позволяют получить результаты, близ-

кие $ХПК_{теор}$, однако требуют приборного оснащения, а приборы – соответствующего обслуживания, поверки и т.п.

Мешают точному определению ХПК в первую очередь, хлорид-анионы, как правило, содержащиеся в природных и, особенно, в сточных водах. Хлориды окисляются в условиях анализа до элементарного хлора, поэтому при содержании в пробе в концентрации свыше 300 мг/л их влияние устраняется (или минимизируется) путем добавления сульфата ртути (II) в количестве 22,2 мг H_2SO_4 на 1 мг С1. Образующийся малодиссоциированный хлорид ртути (II) устойчив в присутствии большой концентрации серной кислоты и бихромата.

Определению также мешают нитриты, часто присутствующие в водах, прошедших биохимическую очистку. Для их устранения в пробу вводят по 10 мг сульфаминовой кислоты на 3 мг NO_2^- . При кипячении раствора нитрит-анионы удаляются в виде азота, а избыток сульфаминовой кислоты переходит в сульфат аммония:

$H_2NSO_2OH+HNO_2=N_2+H_2SO_4+H_2O$,

$H_2NSO_2OH+H_2O=NH_4HSO_4$.

Помимо хлоридов и нитритов, определению мешают сульфиды, сероводород и железо. Все указанные соединения, при их присутствии в пробе, могут быть определены индивидуально, и результат анализа на окисляемость, в таком случае, уменьшают на величину потребления кислорода этими соединениями. В частности, 1 мг H_2S соответствует 0,47 мг О; 1 мг NO_2 – 0,35 мг О; 1 мг Fe^{2+} – 0,14 мг О.

Нормативы на ХПК в воде водоемов: для питьевой воды – 5,0 мгО/л (для перманганатной окисляемости), ХПК – 15 мгО/л.

1.3.3. БИХРОМАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ (УСКОРЕННЫЙ МЕТОД)

Определение бихроматной окисляемости может проводиться арбитражным и ускоренным методами. Оба метода являются титриметрическими. Ввиду сложности арбитражного метода определения ХПК ниже мы приводим только ускоренный метод, который можно считать упрощенной модификацией арбитражного. Приводимый метод вполне может быть реализован в полевых условиях или при отсутствии лабораторной базы (например, в производственных условиях) и пригоден для анализа сточных и загрязненных природных вод. Он нашел применение для постоянных ежедневных анализов, проводимых для контроля работы очистных сооружений, состояния воды в водоемах и др. Результаты определений, получаемые ускоренным методом, обычно несколько ниже, чем при анализах арбитражным методом, однако они хорошо воспроизводимы и

коррелируют с его результатами. Воспроизводимость результатов, получаемых ускоренным методом, объясняется тем, что в одном и том же водоеме (сточной воде, технологической пробе и т.п.) присутствует практически один и тот же «букет» окисляемых органических соединений. Расхождения между результатами ускоренного и арбитражного методов могут быть значительными в тех случаях, когда в пробах присутствуют трудно окисляемые вещества – например, уксусная кислота, аланин, бензол и др. Практически же вводят коэффициент пересчета для корректировки результатов ускоренного метода и их приведения (с некоторой погрешностью) к арбитражному.

Главная особенность ускоренного метода определения ХПК – повышенная концентрация используемого раствора серной кислоты (применяется неразбавленная концентрированная серная кислота). В таких условиях не требуется специального нагревания пробы, т.к. ее температура повышается до необходимых значений за счет тепла, выделяемого при разбавлении серной кислоты. Именно в этом состоит основное отличие ускоренного метода от арбитражного, т.к. в последнем пробу необходимо кипятить более часа в сернокислотном растворе бихромата калия. Это создает ряд преимуществ ускоренного метода перед арбитражным, расширяет область его применения. Следует отметить, что при определении ХПК ускоренным методом окисление проводят без добавления катализатора – сульфата серебра. При этом несколько снижается точность анализа за счет неполного окисления части трудно окисляющихся органических веществ.

Ускоренный метод применяется при значениях ХПК не менее 50 мгО/л и не более 4000 мгО/л, при больших значениях пробу необходимо разбавить.

Оборудование и реактивы

Колба коническая плоскодонная из термостойкого стекла на 150-200 мл, пипетка-капельница, пипетки мерные, цилиндр мерный на 100 мл.

Защитные очки, перчатки.

Вода дистиллированная или бидистиллированная, раствор бихромата калия (0,25 н.), раствор соли Мора титрованный, серная кислота концентрированная, сульфат ртути (II) кристаллический в капсулах по 0,2 г, раствор индикатора ферроина.

Примечание. Воду дистиллированную необходимо проверить на отсутствие органических веществ в холостой пробе.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Отбор и хранение проб

Количество пробы, отбираемой на анализ ускоренным методом, зависит от ожидаемого значения ХПК исследуемой воды. Соответствующие данные приведены в табл. 20.

Таблица 20

Ожидаемое значение ХПК	Количество пробы для анализа
50-500	5 мл
500-4000	1 мл
Свыше 4000	Пробу необходимо разбавить

В зависимости от целей анализа определение ХПК можно проводить в нефильтрованной или фильтрованной пробе. В последнем случае пробу фильтруют через мембранный или бумажный фильтр.

Определение ХПК

1. В коническую колбу на 150-200 мл с помощью пипетки поместите пробу воды в необходимом количестве (см. табл. 20).
2. К пробе пипеткой добавьте 2,5 мл 0,25 н. раствора бихромата калия.
3. К раствору добавьте содержимое капсулы (около 0,2 г) сульфата ртути (II).
4. К содержимому колбы, перемешивая раствор покачиванием, осторожно добавьте пипеткой концентрированную серную кислоту в количестве 7,5 мл на 1 мл пробы либо 15 мл на 5 мл пробы ***(техника безопасности!)***

Примечание. В данной операции температура раствора поднимается выше 100 ºС.

5. Колбу выдержите 2 мин., после чего раствор охладите до комнатной температуры.
6. В колбу мерным цилиндром прилейте 100 мл дистиллированной воды.
7. В колбу добавьте 3-4 капли раствора ферроина.
8. Оттитруйте избыток бихромата раствором соли Мора с помощью пипетки или бюретки.

При титровании определите объемы раствора соли Мора, расходуемые в ходе анализа ($V_A = V_{AO} - V_{AK}$), и в холостом опыте ($V_x = V_{xo} - V_{xk}$).

9. Проведите холостой опыт, используя вместо пробы чистую дистиллированную или бидистиллированную воду в том же количестве.

По результатам титрования вычисляется ХПК исследуемой пробы воды по следующей формуле:

$$\text{ХПК} = \frac{V_A - V_X \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V}$$

где V_A и V_x – объемы раствора соли Мора, израсходованного на титрование в холостом опыте и при анализе пробы соответственно, мл;

N – нормальность титрованного раствора соли Мора, г-экв/л;

V – объем анализируемой пробы сточной воды, мл;

8 – эквивалент кислорода.

Контроль точности анализа

Контроль точности анализа на бихроматную окисляемость проводят с помощью стандартного раствора, в качестве которого используют водный раствор бифталата калия ($KC_8H_5O_4$) в концентрации 2,0824 ммоль/л. Потребление кислорода при использовании такого раствора в качестве пробы соответствует значению ХПК 500 мгО/л.

1.4. МЕТАЛЛЫ В ВОДЕ

Железо общее. Железо – один из самых распространенных элементов в природе. Его содержание в земной коре составляет около 4,7 % по массе, поэтому железо, с точки зрения его распространенности в природе, принято называть макроэлементом. Известно свыше 300 минералов, содержащих соединения железа. Среди них – магнитный железняк α-FeO(OH), бурый железняк $Fe_3O_4 \cdot H_2O$, гематит (красный железняк), гидрогетит, сидерит $FeCO_3$, магнитный колчедан FeS_x (x=1-1,4), *железомарганцевые конкреции* и др. Железо также является жизненно важным микроэлементом для живых организмов и растений, т.е. элементом, необходимым для жизнедеятельности в малых количествах.

Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. В процессе взаимодействия с содержащимися в природных водах минеральными и органическими веществами образуется сложный комплекс соединений железа, находящихся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и сельскохозяйственными стоками.

Фазовые равновесия зависят от химического состава вод, pH, Eh (окислительно-восстановительного потенциала) и в некоторой степени от температуры. В рутинном анализе во взвешенную форму выделяются частицы размером более 0,45 мкм. Она представлена преимущественно железосодержащими минералами, гидратом оксида железа и соединениями железа, сорбированными на взвесях. Истинно растворенную и коллоидную формы обычно рассматривают совместно. Растворенное

железо представлено соединениями, находящимися в ионной форме в виде гидроксокомплексов и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод. В ионной форме мигрируют главным образом Fe (II), а Fe (III) в отсутствие комплексообразующих веществ не может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии.

Железо обнаруживается в основном в водах с низкими значениями Eh.

В результате химического и биохимического (при участии железобактерий) окисления Fe (II) переходит в Fe (III), которое, гидролизуясь, выпадает в осадок в виде $Fe(OH)_3$ Как для Fe (II), так и для Fe (III) характерна склонность к образованию гидрооксокомплексов типа $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, $[Fe_2(OH)_3]^{3+}$, $[Fe(OH)_3]^-$ и других, сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от pH и в целом определяющих состояние системы железо-гидроксил. Основной формой нахождения Fe (III) в поверхностных водах являются его комплексные соединения с растворенными неорганическими и органическими соединениями, главным образом гумусовыми веществами. При pH 8,0 основной формой является $Fe(OH)_3$. Коллоидная форма железа наименее изучена, она представляет гидрат оксида $Fe(OH)_3$ и комплексы с органическими веществами.

Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли милиграмма в 1 $дм^3$, вблизи болот – единицы миллиграммов в 1 $дм^3$. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот – гуматами. Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков и сотен миллиграммов в 1 $дм^3$) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями pH.

Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоеме.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям. Обычно в водоемах с высокой биологической продуктивностью в период летней и зимней стагнации заметно увеличение концентрации железа в придонных слоях воды. Осенне-весеннее перемешивание водных масс (гомотермия) сопровождается окислением Fe(II) в Fe(III) и выпадением последнего в виде $Fe(OH)_3$.

Содержание железа в воде выше 1-2 мг Fe /$дм^3$ значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус, и делает воду малопригодной для использования в технических целях.

ПДК железа составляет 0,3 мг Fe /$дм^3$ (лимитирующий показатель вредности – органолептический), ПДК – 0,1 мг /$дм^3$ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

Железо образует 2 рода растворимых солей, образующих катионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, однако в растворе железо может находиться и во многих других формах, в частности:

1) в виде истинных растворов (аквакомплексов) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, содержащих железо (II). На воздухе железо (II) быстро окисляется до железа (III), растворы которого имеют бурую окраску из-за быстрого образования гидроксосоединений (сами растворы Fe^{2+} и Fe^{3+} практически бесцветны);

2) в виде коллоидных растворов из-за *пептизации* (распада агрегированных частиц) гидроксида железа под воздействием органических соединений;

3) в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами. К ним относятся карбонилы, ареновые комплексы (с нефтепродуктами и др. углеводородами), гексацианоферраты $[Fe(CH)_6]^{4-}$ и др.

В нерастворимой форме железо может быть представлено в виде различных взвешенных в воде твердых минеральных частиц различного состава.

При pH>3,5 железо (III) существует в водном растворе только в виде комплекса, постепенно переходящего в гидроксид. При pH>8 железо (II) тоже существует в виде аквакомплекса, претерпевая окисление через стадию образования железа (III):

$Fe(II) \Rightarrow Fe(Ш) \Rightarrow FeO(OH)\bullet H_2O$

В качестве примера сложных превращений железа в разных его формах, присутствующих иногда в природных водах, приведем уравнения реакций, протекающих в болотных водах и объясняющих часто встречающийся красный цвет воды (феномен «красных рек»). В условиях пониженного значения pH, характерного для болотных вод, протекают окислительные реакции с участием растворенного кислорода. В частности, встречающийся в природе практически нерастворимый в воде дисульфид железа (минерал пирит) окисляется до сульфата железа (II):

$2FeS_2+7O_2+2H_2O=2Fe_2^{+}+4SO_4^{2-}+4H^{+}$

Далее, также под воздействием кислорода, протекает окисление сульфата железа (II):

$4Fe^{2+}+O_2+4H^{+}=4Fe^{3+}+2H_2O$

Заключительной стадией процесса является реакция гидролиза, приводящая к образованию красно-бурого осадка гидроксида железа (III):

$Fe^{3+}+3H_2O=Fe(OH)_3\downarrow +3H^{+}$

Таким образом, поскольку соединения железа в воде могут существовать в различных формах как в растворе, так и во взвешенных частицах, точные результаты могут быть получены только при определении суммарного железа во всех его формах, так называемого *общего железа* [37].

Раздельное определение железа (II) и (III), их нерастворимых и растворимых форм дает менее достоверные результаты относительно загрязнения воды соединениями железа, хотя иногда возникает необходимость определить железо в его индивидуальных формах.

Перевод железа в растворимую форму, пригодную для анализа, проводят, добавляя к пробе определенное количество сильной кислоты (азотной, соляной, серной) до pH 1-2.

Предлагаемый метод определения железа является визуально-колориметрическим и основан на способности катиона железа (II) в интервале pH 3-9 образовывать с орто-фенантролином комплексное оранжево-красное соединение [24].

При наличии в воде железа (III) оно восстанавливается до железа (II) солянокислым гидроксиламином в нейтральной или слабокислой среде по реакции:

$Fe^{3+}+2NH_2OH•HC1=Fe^{2+}+N_2+2H_2O+2HC1+2H^+$

Таким образом определяется суммарное содержание железа (II) и железа (III). Анализ проводится в ацетатном буферном растворе при pH 4,5-4,7.

Концентрацию железа в анализируемой воде определяют по окраске пробы, визуально сравнивая ее с окраской образцов на контрольной шкале.

В лабораторных условиях для повышения точности анализа могут быть определены оптические плотности окрашенных проб с помощью фотоэлектроколориметра типа КФК-2. Концентрация общего железа в этом случае определяется по предварительно построенному градуировочному графику.

Метод практически селективен при анализе природных поверхностных вод и питьевой воды. Проведению анализа мешают: медь и кобальт в концентрациях более 5 мг/л; никель – более 2 мг/л; марганец – более 50 мг/л; большое количество цианидов, нитритов, фосфатов. Если проба содержит значительные количества органических веществ, их необходимо предварительно минерализовать, после чего анализировать пробу.

Диапазон определяемых концентраций железа в воде — от 0,1 до 1,5 мг/л. Определение возможно и при концентрации железа более 1,5 мг/л, после соответствующего разбавления пробы чистой водой.

ПДК общего железа в воде водоемов составляет 0,3 мг/л, лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Оборудование и реактивы

Бумага индикаторная универсальная, контрольная шкала образцов окраски, мерная склянка с меткой «10 мл» с пробкой, пипетка-капельница, шприц-дозатор (медицинский) на 2 мл с соединительной трубкой.

Вода дистиллированная, раствор орто-фенантролина (0,1 %), раствор буферный ацетатный, раствор гидроксида натрия (10 %), раствор соляной кислоты (1:10), раствор солянокислого гидроксиламина (10 %).

Контрольная шкала для определения железа (0; 0,1; 0,3; 0,7; 1,5 мг/л) из состава тест-комплекта либо приготовленная самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Определение железа

1. Налейте в склянку анализируемую воду до метки «10 мл», предварительно ополоснув ее 2-3 раза той же водой. Используя универсальную индикаторную бумагу, определите pH среды. С помощью пипетки-капельницы, в зависимости от найденного pH, добавляйте растворы гидроксида натрия либо соляной кислоты, доведите pH пробы до pH 4-5.

Соблюдайте осторожность при работе с растворами щелочи и кислоты!

2. В склянку пипеткой-капельницей добавьте 4-5 капель раствора солянокислого гидроксиламина (около 0,2 мл). Склянку закройте пробкой и встряхните для перемешивания раствора.

3. Далее шприцем с наконечником-пипеткой поочередно добавьте 1,0 мл ацетатного буферного раствора и 0,5 мл раствора орто-фенантролина (перед прибавлением каждого раствора пипетку промойте, заполняя и полностью сливая дистиллированную воду). После каждого прибавления склянку закрывайте пробкой и встряхивайте для перемешивания раствора.

4. Раствор в склянке оставьте не менее чем на 15-20 мин. для полного развития окраски.

5. Проведите визуальное колориметрирование пробы. Для этого склянку с пробой поместите на белое поле контрольной шкалы и, освещая склянку рассеянным белым светом достаточной интенсивности, определите ближайшее по окраске поле контрольной шкалы и соответствующее ему значение концентрации железа общего в мг/л.

При получении результата анализа учтите разбавление пробы чистой водой, введя поправочный коэффициент (например, при разбавлении пробы в 4 раза, т.е. при отборе 5 мл анализируемой воды, полученное по шкале значение концентрации умножьте на 4).

Контроль точности анализа

Контроль точности при определении общего железа может быть выполнен путем тестирования специально приготовленного раствора соли Мора (по катиону Fe^{2+}) в кислой среде при концентрациях, равных значениям, приведенным для образцов на контрольной шкале.

Может быть использован также поверенный (образцовый) иономер с ион-активным электродом на Fe^{2+} (потенциометрический метод).

Сумма тяжелых металлов. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. На сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb и др.). При этом немаловажную роль играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых в настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов. По классификации Н. Реймерса, тяжелыми следует считать металлы с плотностью более 8 г/см^3.

Формально определению тяжелые металлы соответствует большое количество элементов. Однако, по мнению исследователей, занятых практической деятельностью, связанной с организацией наблюдений за состоянием и загрязнением окружающей среды, соединения этих элементов далеко не равнозначны как загрязняющие вещества. Поэтому во многих работах происходит сужение рамок группы тяжелых металлов в соответствии с критериями приоритетности, обусловленными направлением и спецификой работ. Так, в ставших уже классическими работах Ю.А. Израэля в перечне химических веществ, подлежащих определению в природных средах на фоновых станциях в биосферных заповедниках, в разделе «тяжелые металлы» поименованы Pb, Hg, Cd, As. С другой стороны, согласно решению Целевой группы по выбросам тяжелых металлов, работающей под эгидой Европейской Экономической Комиссии ООН и занимающейся сбором и анализом информации о выбросах загрязняющих веществ в Европейских странах, только Zn, As, Se, Sb были отнесены к тяжелым металлам. По определению Н. Реймерса, отдельно от тяжелых металлов стоят благородные и редкие металлы, соответственно, остаются только Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sn, Sb, Bi, Hg. В прикладных работах к числу тяжелых металлов чаще всего добавляют Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn.

Ионы металлов являются непременными компонентами природных водоемов. В зависимости от условий среды (pH, окислительно-восстановительного потенциала, наличия лигандов) они существуют в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и металлоорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей.

Истинно растворенные формы металлов в свою очередь, весьма разнообразны, что связано с процессами гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидрокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами. Соответственно, как каталитические свойства металлов, так и доступность для водных микроорганизмов зависят от форм существования их в водной экосистеме.

Многие металлы образуют довольно прочные комплексы с органическими соединениями; эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Большинство органических комплексов образуются по хелатному механизму и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому металлоорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Особенно важно это для маломинерализованных и, в первую очередь, поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

Для понимания факторов, которые влияют на концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм металла.

Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия:

- может происходить увеличение суммарной концентрации ионов металла за счет перехода его в раствор из донных отложений;
- мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов;
- токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться.

Так, хелатные формы меди, кадмия, ртути менее токсичны, нежели свободные ионы. Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю связанных и свободных форм.

Источниками загрязнения вод тяжелыми металлами служат сточные воды гальванических цехов предприятий горнодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов. Тяжелые металлы входят в состав удобрений и пестицидов и мо-

гут попадать в водоемы вместе со стоком с сельскохозяйственных угодий.

Повышение концентрации тяжелых металлов в природных водах часто связано с другими видами загрязнения, например, с закислением. Выпадение кислотных осадков способствует снижению pH и переходу металлов из сорбированного (на минеральных и органических веществах) состояния в свободное.

Тяжелые металлы, попадая в воду, могут существовать в виде растворимых токсичных солей и комплексных соединений (иногда очень устойчивых), коллоидных частиц, осадков (свободных металлов, оксидов, гидроксидов и др.). Тяжелые металлы в водоеме вызывают целый ряд негативных последствий: попадая в пищевые цепи и нарушая элементный состав биологических тканей, они оказывают тем самым прямое или косвенное токсическое воздействие на водные организмы. Тяжелые металлы по пищевым цепям попадают в организм человека.

Тяжелые металлы по характеру биологического воздействия можно подразделить на токсиканты и микроэлементы, имеющие принципиально различный характер влияния на живые организмы. Характер зависимости эффекта, оказываемого элементом на организмы, в зависимости от его концентрации в воде (и, следовательно, как правило, в тканях организма), приведен на рис. 3.

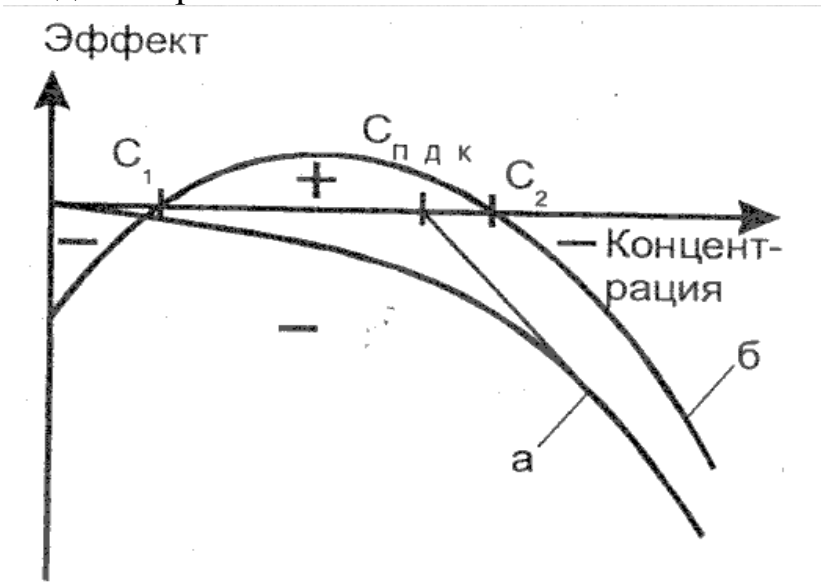


Рис.3. Характер эффекта, оказываемого элементом на организмы, в зависимости от его концентрации в воде:
а – токсиканты, б – микроэлементы [11]

Как видно из рис. 3, токсиканты оказывают отрицательное воздействие на организмы при любой концентрации, в то время как микроэлементы имеют область недостаточности, вызывающей отрицательный эффект (менее C_1), и область необходимых для жизни концентраций, при превы-

шении которых снова возникает отрицательный эффект (более C_2). Типичными токсикантами являются кадмий, свинец, ртуть; микроэлементами – марганец, медь, кобальт.

Ниже мы приводим краткие сведения о физиологической (в том числе токсической) активности некоторых тяжелых металлов [9, 15].

Медь. Медь является микроэлементом, содержится в организме человека, главным образом, в виде комплексных органических соединений и играет важную роль в процессах кроветворения. Во вредном воздействии избытка меди решающую роль играет реакция катионов Cu^{2+} с SH-группами ферментов. Изменение содержания меди в сыворотке и коже обусловливает явления депигментации кожи (витилиго). Отравление соединениями меди могут приводить к расстройствам нервной системы, нарушению функций печени и почек и др. ПДК меди в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 1,0 мг/л, лимитирующий показатель вредности – органолептический [36].

Цинк. Цинк является микроэлементом и входит с состав некоторых ферментов. Он содержится в крови (0,5-0,6), мягких тканях (0,7-5,4), костях (10-18), волосах (16-22 мг %), т.е., в основном, в костях и волосах. Находится в организме в динамическом равновесии, которое сдвигается в условиях повышенных концентраций в окружающей среде. Отрицательное воздействие соединений цинка может выражаться в ослаблении организма, повышенной заболеваемости, астмоподобных явлениях и др. ПДК цинка в воде водоемов составляет 1,0 мг/л, лимитирующий показатель вредности – общесанитарный [35].

Кадмий. Соединения кадмия очень ядовиты. Действуют на многие системы организма – органы дыхания и желудочно-кишечный тракт, центральную и периферическую нервные системы. Механизм действия соединений кадмия заключается в угнетении активности ряда ферментов, нарушении фосфорно-кальциевого обмена, нарушений метаболизма микроэлементов (Zn, Си, Fe, Mn, Se). ПДК кадмия в воде водоемов составляет 0,001 мг/л, лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.

Ртуть. Ртуть относится к ультрамикроэлементам и постоянно присутствует в организме, поступая с пищей. Неорганические соединения ртути (в первую очередь катионы Hg^{+}) реагируют с SH-группами белков («тиоловые яды»), а также с карбоксильными и аминными группами тканевых белков, образуя прочные комплексные соединения – металлопротеиды. В результате возникают глубокие нарушения функций центральной нервной системы, особенно высших ее отделов. Из органических соединений ртути наибольшее значение играет метилртуть, которая хорошо растворима в липидных тканях и

быстро проникает в жизненно важные органы, и в том числе в мозг. В результате возникают изменения в вегетативной нервной системе, периферических нервных образованиях, в сердце, сосудах, кроветворных органах, печени и др., нарушения в иммунобиологическом состоянии организма. Соединения ртути обладают также эмбриотоксическим действием (приводят к поражению плода у беременных). ПДК ртути в воде водоемов составляет 0,0005 мг/л, лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.

Свинец. Соединения свинца – яды, действующие на все живое, но вызывающие изменения особенно в нервной системе, крови и сосудах. Подавляют многие ферментативные процессы. Дети более восприимчивы к воздействию соединений свинца, чем взрослые. Обладают эмбриотоксическим и тератогенным действием, приводят к энцефалопатии и поражениям печени, угнетают иммунитет. Органические соединения свинца (тетраметилсвинец, тетраэтилсвинец) – сильные нервные яды, летучие жидкости. Являются активными ингибиторами обменных процессов. Для всех соединений свинца характерно кумулятивное действие. ПДК свинца в воде водоемов составляет 0,03 мг/л, лимитирующий показатель – санитарно-токсикологический.

Предлагаемый метод определения суммарного содержания металлов проводится в соответствии с ГОСТ 1030 и является экстракционно-колориметрическим. Метод основан на групповой реакции катионов металлов, относимых к тяжелым, – цинка, меди и свинца, а также некоторых других – с дитизоном, в результате которой образуются окрашенные в оранжево-красный цвет дитизонаты металлов. Реакцию проводят в слабощелочной среде, благодаря чему определяются металлы только в растворенной форме.

Металлы в виде дитизонатов концентрируются в воде путем их экстракции органическим растворителем, не смешивающимся с водой (обычно используют хлороформ, четыреххлористый углерод). Концентрацию суммы металлов определяют визуально-колориметрическим методом, сравнивая окраску раствора с контрольной шкалой образцов окраски. Благодаря процедуре концентрирования данный метод определения суммы металлов является ***чрезвычайно чувствительным,*** поэтому большое значение для успешного анализа имеет чистота посуды, аккуратность в работе, умение работать с реактивами особой чистоты. Данная модификация метода неприменима к анализу кислотных почвенных вытяжек, т.к. в сильнокислой среде значительно изменяются условия протекания аналитической реакции и спектральные характеристики образующихся продуктов.

Ориентировочное предельно допустимое значение содержания в водах суммы металлов составляет 0,001 ммоль/л (ГОСТ 24902) [7].

Значения ПДК для воды водоемов по отдельным металлам приведены ранее при описании их физиологического воздействия.

Оборудование и реактивы

Воронка делительная с меткой «25 мл», пипетка-капельница с пробкой, пипетка на 2,0 мл со шприцем и соединительной резиновой трубкой, пробирка колориметрическая с меткой «5 мл».

Дитизон очищенный, раствор аммиака очищенного, раствор буферный боратный (pH 8,0), углерод четыреххлористый очищенный.

Контрольная шкала образцов окраски для концентраций суммы металлов (0; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0005; 0,0008; 0,0010 ммоль/л) из состава комплекта-лаборатории приготавливается самостоятельно.

О приготовлении растворов см. приложение 3.

Примечание. Чистота применяемых для определения суммы металлов реактивов, растворов и посуды проверяется проведением холостого опыта, т.е. выполняемого аналогично анализу, но с использованием дистиллированной воды.

Подготовка к анализу: приготовление раствора дитизона

В чистую склянку из темного стекла поместите навеску дитизона очищенного 0,01 г, налейте чистым мерным цилиндром 100 мл четыреххлористого углерода очищенного и тщательно перемешайте до растворения ***работать в вытяжном шкафу!*** Срок годности раствора дитизона – 6 месяцев при условии хранения в герметично закрытой затемненной склянке.

Выполнение анализа

Делительную воронку ополосните несколько раз анализируемой водой и налейте в нее до метки «25 мл» анализируемую воду.

Прибавьте туда же разными пипетками 1,0 мл буферного раствора и 2,0 мл раствора дитизона.

3. Встряхивайте содержимое делительной воронки в течение 15-20 мин., затем внесите туда чистой пипеткой-капельницей 2 капли раствора очищенного аммиака и вновь встряхивайте в течение 15-20 сек. (В процессе экстракции периодически сбрасывайте избыточное давление паров четыреххлористого углерода в делительной воронке, для чего располагайте ее вертикально краном вверх и слегка приоткрывайте кран).

4. Воронку оставьте в вертикальном положении до расслоения жидкости (около 10-20 мин.).

5. После расслоения органический (нижний) слой слейте в колориметрическую пробирку (около 2 мл).

6. Проведите визуальное колориметрирование: окраску раствора в пробирке сравните с контрольной шкалой образцов окраски на белом фоне.

Анализ можно проводить и при отсутствии делительной воронки, используя коническую колбу со шлиф-пробкой на 100-150 мл и мерный цилиндр. При этом пробу (25 мл) отбирают мерным цилиндром и переносят в колбу. В ней же проводят обработку пробы реактивами и экстракцию (при встряхивании содержимого колба должна быть закрыта шлиф-пробкой, а сама пробка удерживается рукой. Избыточное давление в колбе снимают осторожным приоткрыванием пробки. **Избегать потери раствора!**). После расслоения жидкостей в колбе верхний (водный) слой осторожно сливают через горловину колбы (можно отбирать верхний слой порциями с помощью пипетки), а нижний (органический) слой вместе с остатками верхнего (водного) переносят в колориметрическую пробирку.

Контроль точности анализа

Контроль точности анализа при определении суммы металлов может быть выполнен путем тестирования контрольного раствора суммы металлов (смеси цинка, меди и свинца в соотношениях 3:1:1).

Приготовление контрольных растворов для определения суммы металлов приведено в приложении 1.

Вопросы к главе 1

1. Какие типы водоемов вам известны?
2. Назовите основные источники питания водоемов?
3. Перечислите группы показателей качества воды?
4. Как влияет повышение температуры на водный объект?
5. Каковы требования к цвету, запаху и прозрачности воды?
6. Чем обусловлено изменение кислотности или щелочности в водоемах? Способы их определения.
7. В чем причина жесткости воды? Способы ее определения и возможность устранения.
8. Опишите (на выбор) методику определения нитратов, фосфатов, сульфатов или хлоридов в воде.
9. Как определяется общее солесодержание воды?
10. Роль растворенного кислорода и способы его определения.
11. Для чего определяют $БПК_{полн}$ и $БПК_5$?
12. Опишите (на выбор) методику определения металлов в воде.

2. АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ

2.1. Полевые методы анализа

Из большого числа методов анализа воды, встречающихся в специальной и научно-популярной литературе, выделяют относительно небольшую группу методов, называемых «полевыми». Эти методы интересуют нас в первую очередь потому, что они могут применяться и специалистами-аналитиками, и студентами различных вузов, и широким кругом заинтересованных лиц, не имеющих связей с лабораториями, аналитическими и экологическими центрами.

Под *полевым методом* мы понимаем такой метод, который может применяться непосредственно у водного объекта, при отсутствии водопровода, централизованных источников электроэнергии и специально оборудованных лабораторных помещений. Полевые методы обладают некоторыми характерными особенностями.

Во-первых, полевые методы являются относительно несложными, т.к. не требуют использования лабораторного оборудования и высокой квалификации персонала.

Второе преимущество полевых методов – их быстрота, или *экспрессность*. Не секрет, что в ряде случаев использование тех или иных методов определяется не только сложностью, но и длительностью анализа, которая, включая операции подготовки, может достигать от нескольких часов до нескольких суток. Полевые методы, как правило, позволяют сократить продолжительность подготовки и проведения анализа до нескольких десятков минут и даже нескольких минут.

Большинство полевых методов определения показателей качества воды являются химическими, т.к. позволяют определить содержание химических компонентов в составе воды и основаны на *химико-аналитических* реакциях. Перед тем, как приступить к анализу воды химическими методами, необходимо познакомиться с требованиями к выполнению анализов и практически освоить основные аналитические операции. Для этого обычно в лабораторных условиях проводится обучение приемам работы и правилам техники безопасности. При обучении используются растворы реактивов-стандартов, имеющих в своем составе определяемый компонент (катион, анион, функциональные группы). Хорошим объектом для обучения является продающаяся в магазинах минеральная вода с известным химическим составом, который приводится, как правило, на этикетке бутылки. Для обучения могут использоваться также специально *приготовленные модельные растворы* с точно известным значением концентрации целевого компонента. Обучение методикам определения отдельных компонентов в воде или модельных растворах проводится только под руководством специалиста-аналитика или преподавателя.

Если в ходе практических работ берутся готовые оборудование и материалы, то используемые при выполнении анализа растворы, реактивы, посуда и другие компоненты комплекта должны быть предварительно осмотрены. При осмотре проверяют:

– целостность и герметичность упаковки растворов, реактивов;

– соответствие выбранного для использования реактива (раствора) или посуды требованиям методики анализа, наличие хорошо и однозначно читаемой этикетки, меток на мерной посуде, контрольных шкал;

– отсутствие повреждений мерной посуды, пробирок, контрольных шкал и др.

При транспортировании оборудование для анализа, склянки с реактивами и растворами и принадлежности следует располагать в укладочных ящиках на предусмотренных для них местах. Это позволит обеспечить надежную доставку комплектов для полевых анализов к месту работы, исключить бой посуды и попадание внутрь контейнеров пыли и других загрязнений.

После проведения анализа мерные склянки и пипетки следует промыть чистой водой, склянки с растворами необходимо герметично закрыть и уложить в укладочные контейнеры. Затруднения при закрывании контейнеров обычно свидетельствуют о небрежности при укладке.

Характеристики образцов воды могут определяться непосредственно в отобранных пробах различными методами: визуальным, органолептическим, визуально-колориметрическим, титриметрическим, турбидиметрическим и расчетным. Характеристики почвенных вытяжек (водных, солевых) определяются путем их анализа с помощью методов, используемых для анализа соответствующих компонентов в воде.

Полевые методы применяются в условиях, которые не сказываются сколько-нибудь заметным образом на скорости и выходе химико-аналитической реакции. Это и понятно, т. к. скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 °С. С другой стороны, концентрация образующегося при химико-аналитической реакции вещества, как правило, связана с концентрациями других, участвующих в реакции или образующихся веществ в растворе, находясь в химическом равновесии. Характерно, что для реакций в растворах (в отличие от реакций в газовой фазе) практически только температура является внешним фактором, влияющим на положение равновесия. Следовательно, именно температура является тем влияющим фактором внешних условий, который мы должны учитывать в первую очередь при использовании полевых методов.

В нормативных документах не оговорены условия применения полевых методов, однако такими условиями для большинства методов определения могут быть приняты следующие:

– температура анализируемой воды от 15 до 25℃;

– температура воздуха от 5 до 30 °С;

– относительная влажность воздуха и атмосферное давление – не ограничены.

Ограничения по температуре воды и воздуха не распространяются на условия отбора проб. Указанные ограничения могут быть легко устранены путем подогрева проб перед анализом (сложнее пробы охладить в условиях повышенной температуры). Вместе с тем при выполнении анализов температура проб должна контролироваться, т.к. она является фактором, способным повлиять на результат измерения концентрации и нарушить правильность измерений.

При выполнении анализа визуальным, органолептическим и турбидиметрическим методами (определение запаха, вкуса, цветности, мутности, концентрации сульфат-анионов) выполняющий анализ должен уметь корректно определять вкус, запах, цвет, степень мутности, используя собственные вкусовые ощущения, обоняние и зрение.

2.1.1. Особенности выполнения анализа колориметрическими методами

Колориметрическим (от английского *colour* – цвет) называется метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения потоков видимого света при их прохождении через исследуемый раствор и раствор сравнения. Определяемый компонент при помощи химико-аналитической реакции переводится в окрашенное соединение, после чего измеряется интенсивность окраски полученного раствора. При измерении интенсивности окраски проб с помощью прибора фотоколориметра метод называется *фотоколориметрическим.* Соответственно, при измерении интенсивности окраски визуальным способом (например, оценивая интенсивность окраски сравнительно с каким-либо образцом) метод называется *визуально-колориметрическим.*

Основной закон колориметрии – закон Бугера-Ламберта-Бера (с ним можно познакомиться подробнее в любом справочнике по колориметрическим методам анализа или в элементарном курсе физики) записывается следующим образом:

$$D = \frac{\lg I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где D – оптическая плотность раствора;

I_o и I – интенсивность светового потока, попадающего на раствор (I_o) и прошедшего через раствор (I):

ε – коэффициент светопоглощения (величина, постоянная для данного окрашенного вещества), л · г-моль$^{-1}$ см$^{-1}$;

С – концентрация окрашенного· вещества в растворе, г-моль/л;

l – толщина поглощающего свет слоя раствора (длина оптического пути), см.

После обработки пробы и добавления к ней реагентов пробы приобретают окраску. Интенсивность окраски является мерой концентрации анализируемого вещества. При выполнении анализа визуально-колориметрическим методом (pH, железо общее, фторид, нитрат, нитрит, аммоний, сумма металлов) определение проводится в колориметрических пробирках с меткой «5 мл» либо в склянках с меткой «10 мл».

Колориметрические пробирки представляют собой обычные, широко используемые в лабораториях, пробирки из бесцветного стекла, имеющие внутренний диаметр (12,8±0,4) мм. Колориметрические пробирки могут иметь несколько меток («5 мл», «10 мл»), показывающих объем (и, следовательно, высоту), до которого следует наполнить пробирку пробой, чтобы обеспечить удобные и близкие условия для визуального колориметрирования. Обычно колориметрические пробирки стараются подобрать одинаковой формы и диаметра, т.к. от последних зависит высота слоя окрашенного раствора. Аналогично подбираются и склянки для колориметрирования (обычно это аптекарские флаконы диаметром до 25 мм).

Наиболее точные результаты при анализе визуально-колориметрическим методом достигаются, если сравнивать окраску пробы с окраской *модельных эталонных растворов.* Их приготавливают заранее с помощью реактивов-стандартов по методикам, приведенным в приложении 1. Следует иметь в виду, что возникающие в процессе колориметрических реакций окраски обычно малоустойчивы, поэтому при описании приготовления растворов приводят, при необходимости, и сроки их хранения.

Для упрощения визуального колориметрирования при полевых анализах окраску раствора-пробы можно сравнивать не с эталонными растворами, а с нарисованной контрольной шкалой, на которой образцы воспроизводят окраску (цвет и интенсивность) модельных эталонных растворов, приготовленных с соблюдением заданных значений концентрации целевого компонента.

За результат анализа при визуальном колориметрировании принимают то значение концентрации компонента, которое имеет ближайший по окраске образец контрольной шкалы либо модельного эталонного раствора. Результат анализа представляют в виде:

«близко (значение концентрации по шкале) мг/л (мг-экв/л)».

В случае, когда окраска раствора-пробы в колориметрической пробирке окажется имеющей промежуточную интенсивность между какими-либо образцами на контрольной шкале, результат анализа записывают в виде:

«от _____ до _____ мг/л (мг-экв/л)».

Если окраска раствора-пробы в колориметрической пробирке окажется интенсивнее крайнего образца на шкале с максимальной концентрацией, проводят разбавление пробы. После повторного колориметрирования вводят поправочный коэффициент для учета степени разбавления пробы. Результат анализа в этом случае записывают в виде:

«более (значение максимальной концентрации по шкале) мг/л (мг-экв/л)».

Окрашенные пробы, полученные при выполнении анализов, можно колориметрировать также с помощью фотоэлектроколориметров. При таком способе определяют оптическую плотность растворов-проб в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 1 – 2 см из комплекта фотоэлектроколориметра (можно использовать и кюветы с большей длиной оптического пути, однако в этом случае следует проводить анализ с увеличенным в 2-3 раза объемом пробы). Приборное колориметрирование позволяет существенно повысить точность анализа, однако требует большей тщательности и квалификации в работе, предварительного построения градуировочной характеристики (желательно не менее 3 построений). При этом измеряют значения оптической плотности модельных эталонных растворов (см. приложение 1). При анализах полевыми методами в экспедиционных условиях удобно фотометрировать пробы с помощью полевых колориметров.

2.1.2. Особенности выполнения анализа титриметрическим методом

Титриметрический метод анализа основан на количественном определении объема раствора одного или двух веществ, вступающих между собой в реакцию, причем концентрация одного из них должна быть точно известна. Раствор, концентрация вещества в котором точно известна, называется титрантом, или титрованным раствором. При анализе чаще всего стандартный раствор помещают в измерительный сосуд и осторожно, малыми порциями, дозируют его, приливая к исследуемому раствору до тех пор, пока не будет установлено окончание реакции. Эта операция называется титрованием. В момент окончания реакции происходит *стехиометрическое* взаимодействие титранта с анализируемым веществом и достигается точка эквивалентности. В точке эквивалентности затраченное на титрование количество (моль) титранта точно равно и химически эквивалентно количеству (моль) определяемого компонента. Точку экви-

валентности обычно определяют, вводя в раствор подходящий индикатор и наблюдая за изменением окраски.

При выполнении анализа титриметрическим методом (карбонат, гидрокарбонат, хлорид, кальций, общая жесткость) определение проводят в склянках или пробирках вместимостью 15-20 мл, имеющих метку 10 мл. В процессе титрования раствор перемешивают стеклянной палочкой либо встряхиванием.

При анализе маломинерализованных вод целесообразно применять титрованные растворы с пониженной концентраций (0,02-0,03 г-экв/л), которые могут быть получены соответствующим разбавлением более концентрированных титрованных растворов дистиллированной водой.

Для удобства работы с пробирками их можно устанавливать в отверстия мутномера либо располагать в штативах.

Требуемые объемы растворов при титровании отмеряют с помощью бюреток, мерных пипеток или более простых дозирующих устройств: шприцев, калиброванных капельниц и др. Наиболее удобны для титрования бюретки с краном.

Для удобства заполнения мерных пипеток растворами и титрования их герметично соединяют с резиновой грушей, используя соединительную резиновую трубку. Еще удобнее работать с мерными пипетками, устанавливая их в штативе вместе с медицинским шприцем, герметично соединенным с пипеткой гибкой трубкой (резиновой, силиконовой и т.п.).

Запрещается заполнение пипеток растворами путем их всасывания ртом!

Следует иметь в виду, что измерение объема раствора в бюретках, мерных пробирках, мерных колбах проводится по нижнему краю мениска жидкости (в случае водных растворов он всегда вогнут). При этом глаз наблюдателя ***должен быть на уровне метки.*** Нельзя выдувать последнюю каплю раствора из пипетки или бюретки. Необходимо знать также, что вся мерная стеклянная посуда калибруется и градуируется при температуре 20 °С, поэтому, для получения точных результатов измерения объемов, температура растворов должна быть близка к комнатной. При использовании мерных колб температура раствора должна быть, по возможности, близка к 20 °С, т.к. значительная вместимость мерной колбы приводит к заметной ошибке в измерении объема (за счет теплового расширения или сжатия раствора) при отклонениях температуры от 20 °С более чем на 2-3 °С.

Для успешного выполнения анализов воды полевыми методами, уверенного владения оборудованием недостаточно одних только намерений

получить результаты. Для этого необходим целый комплекс мер, признанных на международном уровне. Этот комплекс мер включает следующее.

2.1.3. Система контроля правильности и точности результатов

Контроль точности измерений часто удобнее проводить в лабораторных условиях. При подготовке к полевым анализам необходимо убедиться в работоспособности всех компонентов рецептуры для анализа и в правильности получаемых результатов; то же разумно сделать и по возвращении из полевых условий, т.к. за время полевых работ могли произойти изменения, повлиявшие на работоспособность метода.

Подготовленность оператора. Достаточная подготовленность оператора, его владение приемами работы и умение контролировать точность и аккуратность своих действий. Эти качества, в свою очередь, обусловлены наличием определенного опыта работы (если речь идет о профессиональной деятельности – соответствующим образованием и сертификацией) и может быть оценено при выполнении контрольных измерений, оценке случайных, систематических и грубых погрешностей в работе данного оператора. Следует отметить, что каждая операция при анализе имеет свои систематические и случайные погрешности, и выполняющий анализ должен, по меньшей мере, иметь о них представление.

Ведение документации по анализам и подготовке к ним. Это имеет большое значение для получения систематических правильных результатов. Под документацией мы понимаем, прежде всего, рабочие тетради (журналы) и протоколы наблюдений (измерений).

Рабочие тетради предназначены для фиксирования текущих действий оператора, а также обстоятельств и условий их выполнения. Рабочая тетрадь должна позволить, при необходимости, уточнить или проверить правильность всех выполненных действий – приготовления растворов, взятия навесок, выполненных расчетов и т.п. Практика показывает, что многие часто недооценивают необходимость скрупулезного фиксирования в рабочей тетради действий оператора-аналитика. Это может приводить, с одной стороны, к потере информации и невозможности иногда выяснить источники погрешностей или ошибок, а с другой – затрудняет определение закономерностей в работе и обобщение опыта работы. Рабочая тетрадь ведется в произвольной форме.

Протокол наблюдений (измерений, исследований и т.п.) является важным документом, куда заносятся условия отбора проб и выполнения анализа, результаты анализа, а также дополнительные сведения, которые

могут быть учтены при обобщении результатов. В протоколе желательно отразить результаты исследования качества воды несколькими методами в сопоставимом виде. Например, водородный показатель (pH) воды может быть измерен визуально-колориметрическим методом и приборами (pH-метром, «ручкой»). Органолептические показатели могут быть определены разными операторами и т.д. Протокол может иметь приложения – фотографии, схемы, таблицы и др. При необходимости протокол может быть подписан или заверен руководителем полевой экспедиции либо лицом, непосредственно выполнявшим исследования (прил. 2).

Факторы, определяющие точность анализа. Рассмотрим более подробно факторы, которые могут оказаться причиной неправильных результатов анализов. Точность выполнения анализа, в общем случае, определяется:

1) точностью отбора пробы, а также измерения объемов титрованных и др. растворов;

2) качеством растворов, которое может ухудшиться при их загрязнении, хранении в негерметично закрытых склянках, в теплом месте или на свету, а также при хранении растворов слишком продолжительное время (свыше гарантийного срока). Одной из распространенных ошибок является использование при дозировке растворов так называемых «грязных» пипеток, т.е. таких, которые уже заполнялись ранее другими растворами;

3) полнотой учета мешающих примесей, которые могут присутствовать в анализируемой воде;

4) погрешностями при снятии показаний при колориметрировании и др.

Вы всегда можете проконтролировать точность выполненного анализа, протестировав специально приготовленные контрольные растворы при концентрациях, равных значениям, приведенным для образцов на контрольной шкале, либо задаваемых произвольно в пределах диапазона измерений. Контрольные растворы приготавливают весовым методом обычно в лабораторных условиях по методике, приведенной в прил. 1.

Перед полевыми анализами (или в их процессе, если того требует программа работ) используемую посуду нужно тщательно промыть горячим мыльным раствором (при необходимости – хромовой смесью), многократно прополоскать дистиллированной водой (желательно прокипятить) и высушить. Для одних и тех же анализов желательно использовать одну и ту же посуду.

В процессе хранения титрованных растворов (особенно при хранении склянок с растворами на свету, в негерметичном виде при повышенной температуре) может измениться (уменьшиться) их концентра-

ция. По этой причине, в особенности при точных измерениях, рекомендуется периодически проверять фактическую величину концентрации титрованных растворов, для чего проводить их контрольное титрование по методикам, на которые даны ссылки при описании соответствующих анализов.

Особое внимание следует уделять чистоте мерной посуды, пробирок, склянок и других средств, используемых при анализе.

При анализе содержания компонентов в воде выполняют не менее двух параллельных определений. *Параллельными* определениями можно считать такие, которые выполняются одновременно либо сразу же последовательно при идентичных условиях (тех же реактивах, растворах, посуде, из одной и той же пробы и т.п.). По результатам определений при количественном анализе (титровании, приборном колориметрировании) рассчитывают сходимость определений (А) в процентах:

$$A = \frac{2 \cdot (P_1 - P_2) \cdot 100}{(P_1 - P_2)}$$

где P_1 и P_2 – больший и меньший результаты соответственно из двух параллельных определений концентрации компонентов.

Для большинства *макрокомпонентов,* т.е. таких компонентов, содержание которых в воде превышает 10 мг/л (о возможной концентрации компонента можно судить, например, по величинам их ПДК), рекомендуется значение сходимости до 10 %, с содержанием от 10 до 1 мг/л – 10-15 %, от 1 до 0,01 – 15-25 %, менее 0,01 – 30 %. В противном случае анализ повторяется.

Определение можно считать количественным, если сходимость составляет не более 30 %, и полуколичественным при значениях сходимости на уровне 40-50 % и более. При визуально-колориметрическом определении анализ может считаться выполненным удовлетворительно, если не возникает сомнений в отнесении результатов обоих определений к одному и тому же образцу контрольной шкалы либо ее диапазону.

Результатом анализа считают среднее арифметическое из двух параллельных определений, имеющих удовлетворительную сходимость. Таким образом, для получения результата анализа всегда следует выполнять несколько определений.

2.1.4. Меры безопасности при выполнении анализов

Соблюдение и учет требований безопасности при анализах полевыми методами может показаться, на первый взгляд, излишним и неприятным делом (тем более при их очевидной простоте). Однако, если вы предпола-

гаете работать с химическими веществами, стеклянной посудой и приборами и еще намерены добиться хороших результатов, следует представлять основные факторы опасности. К ним относятся:

– попадание далеко не безвредных химических веществ (возможно, едких, токсичных или вообще незнакомых) и растворов на кожные покровы, слизистые оболочки, в пищеварительный тракт и органы дыхания, а также на одежду, предметы пользования и оборудование. Этот риск может обернуться неприятностями не только для Вас самих, но и для Ваших коллег, друзей или знакомых;

– порезы и ранения осколками стекла при использовании поврежденной посуды или неумелом обращении с ней;

– электрические поражения при работе с электропотребляющим оборудованием;

– термические поражения (ожоги) при работе с нагревательными приборами.

Кроме того, при работе в полевых (походных) условиях существует *особая группа факторов риска,* обусловленных необходимостью учета условий безопасности жизнедеятельности, в том числе:

– погодные условия (понижение температуры, осадки, ветер) и связанные с ними возможности заболеваний, снижения работоспособности, ошибок;

– условия рельефа местности и возможные травмы и порча оборудования – бой стеклянной посуды, пролив растворов и т.п. при падениях;

– выполнение подготовительных и сопутствующих действий, необходимых для обеспечения жизнедеятельности в походных условиях – таких, как заготовка дров, приготовление пищи, постановка лагеря и т.п., отвлекающих внимание и силы участников от анализов и снижающих аккуратность и точность выполнения операций, что также может повлечь отрицательные последствия.

Общие правила безопасной работы. Список химических реактивов и растворов, используемых при анализах, и их состав приведены в прил. 3.

Операции при приготовлении растворов и проведении анализов, сопровождающихся факторами риска, требующие осторожности и тщательности, особо помечены в тексте описаний.

Необходимые при выполнении анализов растворы, реактивы и растворители следует содержать в герметично закрываемых стеклянных флаконах и готовить их с соблюдением правил, предусмотренных для химико-аналитических работ.

Во время работы в полевых и лабораторных условиях необходимо соблюдать следующие общие правила:

1) избегать попадания химикатов и растворов на слизистые оболочки (рта, глаз), кожу, одежду;

2) не принимать пищу (питье);

3) не курить и не пользоваться открытым огнем;

4) проверять герметичность упаковки химикатов (реактивов), а также наличие хорошо и однозначно читаемых этикеток на склянках;

5) избегать вдыхания химикатов, особенно образующих пыль или пары;

6) при работе со стеклянной посудой соблюдать осторожность во избежание порезов кожи рук;

7) при отборе растворов пипетками пользоваться закрепленным в штативе шприцем с соединительной трубкой (*не втягивать растворы в пипетку ртом!*);

8) добавлять к пробам растворы химических веществ и сухих реактивов следует в резиновых перчатках и защитных очках.

Образующиеся при работе отработанные растворы, несмотря на их малые количества, необходимо сливать в одну отдельную, хорошо закрывающуюся склянку и нейтрализовать их растворами щелочей или кислот с концентрацией 5-10 % (это удобнее делать в лабораторных условиях или в базовом экспедиционном лагере). Нейтрализацию проводят, добавляя постепенно соответствующие растворы и контролируя кислотность раствора по универсальной индикаторной бумажке (до значения pH 6-8).

При применении комплектов-лабораторий (в особенности на занятиях со школьниками), а также при хранении оборудования следует иметь в виду, что опасные и едкие вещества (четыреххлористый углерод, серная и азотная кислоты, щелочи и др.) требуют особого обращения, т.е.:

1) хранения в специальном месте, недоступном для неспециалистов;

2) использования только персоналом, выполняющим работы;

3) учета при расходовании.

Правила работы с едкими веществами и растворами. При выполнении анализов используются едкие кислоты и щелочи: концентрированные серная и азотная кислоты, сухой гидроксид натрия, а также их растворы; щелочные и кислотные буферные растворы, растворы аммиака, соляной кислоты и др.

Повышенную опасность представляют концентрированные серная и азотная кислоты и 20 %-ный раствор гидроксида натрия, обладающие сильным разъедающим действием при попадании на слизистые оболочки, кожные покровы, одежду, обувь, оборудование и т.п. При их попадании на кожу следует быстро промокнуть раствор любым тампоном (ветошь, вата, тряпка и т.п.), место попадания обильно промыть струей воды и вымыть с мылом.

Особенно опасны кислоты и растворы щелочей при попадании в глаза. В этом случае глаза необходимо немедленно обильно промыть несильной струей воды, 2 %-ным водным раствором соды (при попадании кислот) или 3 %-ным водным раствором борной кислоты (при попадании растворов щелочей) и срочно обратиться к врачу.

Концентрированные серная и азотная кислоты обладают сильными окислительными свойствами и при контакте могут вызвать возгорание органических материалов (древесина, ветошь и др.).

При разбавлении водой концентрированных кислот выделяется большое количество тепла, поэтому разбавление необходимо выполнять осторожно и постепенно, приливая кислоту к воде малыми порциями при непрерывном перемешивании. Выделяющееся тепло можно отводить путем охлаждения раствора, например, в холодной водяной бане (иначе раствор может вскипать и разбрызгиваться). Разбавление кислоты следует проводить в подходящей термостойкой и химически стойкой посуде (например, фарфоровом стакане, колбе из термостойкого стекла).

Аналогичные правила следует соблюдать при растворении сухого гидроксида натрия (20 %-ный раствор используется при определении нитрат-аниона). В данном случае сухой гидроксид натрия постепенно добавляют в воду при непрерывном перемешивании и охлаждении.

Разбавление концентрированных кислот и растворение гидроксида натрия, а также работа с их растворами должны выполняться на поддонах в средствах индивидуальной защиты (очках, резиновых фартуке и нарукавниках).

Факторы химической опасности и правила безопасной работы необходимо иметь в виду и при консервации проб растворами кислот.

Правила работы с растворителями. При консервации некоторых проб, а также при выполнении отдельных анализов используется органический растворитель – четыреххлористый углерод, относящийся к высокоопасным соединениям (2 класс опасности). Обладает токсическим действием при вдыхании его паров и при попадании капельно-жидкого растворителя на кожные покровы. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров четыреххлористого углерода в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м^3.

Работать с четыреххлористым углеродом следует в вытяжном шкафу. Учитывая небольшие количества используемого растворителя при анализе (2 мл для экстракции пробы воды), можно допустить выполнение анализов с его применением в хорошо вентилируемых помещениях, на открытом воздухе и т.п. При этом следует исключить возможность вдыхания паров растворителя, попадания его в капельно-жидком виде на кожные покровы и слизистые оболочки.

При нарушении правил безопасной работы, в случае вдыхания паров растворителя (пары обладают характерным запахом), работы следует немедленно прекратить и проветрить помещение. При попадании капельно-жидкого растворителя на кожные покровы и слизистые оболочки необходимо их сразу же снять салфеткой, а соответствующий участок промыть теплой водой с мылом.

Отработанные экстракты, содержащие четыреххлористый углерод, следует помещать в отдельную герметично закрывающуюся склянку и затем сливать в органические отходы (не смешивающиеся с водой), которые собираются и утилизируются в специальном порядке.

Подобные правила необходимо соблюдать также при консервации проб с использованием хлороформа.

2.1.5. Отбор проб воды и их консервация

Отбор проб – операция, от правильного выполнения которой во многом зависит точность получаемых результатов. Отбор проб при полевых анализах необходимо планировать, намечая точки и глубины отбора, перечень определяемых показателей, количество воды, отбираемой для анализа, совместимость способов консервации проб для их последующего анализа. Чаще всего на водоеме отбираются так называемые *разовые пробы.* Однако при обследовании водоема может возникнуть необходимость отбора серий периодических и регулярных проб – из поверхностного, глубинного, придонного слоев вод и т.д. Пробы могут быть отобраны также из подземных источников, водопровода и т.п. Усредненные данные о составе вод дают *смешанные пробы.*

В нормативных документах [3, 4, 5, 6, 13, 14, 20, 34] определены основные правила и рекомендации, которые следует использовать для получения репрезентативных проб. Различные виды водоемов (водоисточников) обусловливают некоторые особенности отбора проб в каждом случае. Рассмотрим основные из них.

Пробы из рек и водных потоков отбирают для определения качества воды в бассейне реки, пригодности воды для пищевого использования, орошения, для водопоя скота, рыборазведения, купания и водного спорта, установления источников загрязнения.

Для определения влияния места сброса сточных вод и вод притоков пробы отбирают выше по течению и в точке, где произошло полное смешение вод. Следует иметь в виду, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому обычно пробы отбирают

в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещают вниз по течению потока, располагая на нужной глубине.

Пробы из природных и искусственных озер (прудов) отбирают с теми же целями, что и пробы воды из рек. Однако, учитывая длительность существования озер, на первый план выступает мониторинг качества воды в течение длительного периода времени – нескольких лет (в том числе в местах, предполагаемых к использованию человеком), а также установление последствий антропогенных загрязнений воды (мониторинг ее состава, свойств). Отбор проб из озер должен быть тщательно спланирован для получения информации, к которой можно было бы применять статистическую оценку. Слабопроточные водоемы имеют значительную неоднородность воды в горизонтальном направлении. Качество воды в озерах часто сильно различается по глубине из-за термической стратификации, причиной которой могут быть фотосинтез в поверхностной зоне, подогрев воды, воздействие донных отложений и др. В больших глубоких водоемах может появляться также внутренняя циркуляция.

Следует отметить, что качество воды в водоемах (как озерах, так и реках) носит циклический характер, причем наблюдается суточная и сезонная цикличность. По этой причине ежедневные пробы следует отбирать в одно и то же время суток (например, в 12 часов), а продолжительность сезонных исследований должна быть не менее 1 года, включая исследования серий проб, отобранных в течение каждого времени года. Это особенно важно для определения качества воды в реках, имеющих резко отличающиеся режимы – межень и паводок.

Пробы влажных осадков (дождя и снега) чрезвычайно чувствительны к загрязнениям, которые могут возникнуть в пробе при использовании недостаточно чистой посуды, попадании инородных (не атмосферного происхождения) частиц и др. Считается, что пробы влажных осадков не следует отбирать вблизи источников значительных загрязнений атмосферы – например котельных или ТЭЦ, открытых складов материалов и удобрений, транспортных узлов и др. В подобных случаях проба осадков будет испытывать значительное влияние указанных локальных источников антропогенных загрязнений.

Образцы осадков собирают в специальные емкости, приготовленные из нейтральных материалов. Дождевая вода собирается при помощи воронки (диаметром не менее 20 см) в мерный цилиндр (или непосредственно в ведро) и хранится в них до анализа. Расчет количества осадков (h) в миллиметрах проводится по формуле:

$$h = \frac{4V}{\Pi D^2} = \frac{d^2 H}{D^2},$$

где V – объем собранной пробы осадков, мл;

D – диаметр воронки, см;

d – диаметр мерного цилиндра, см;

H – высота столба собранной жидкости.

Отбор проб снега обычно проводят, вырезая керны на всю глубину (до земли), причем делать это целесообразно в конце периода обильных снегопадов (в начале марта). Объем снега в переводе на воду можно также вычислить по вышеприведенной формуле, где D – диаметр керна.

Пробы грунтовых вод отбирают для определения пригодности грунтовых вод в качестве источника питьевой воды, а также для технических или сельскохозяйственных целей; для определения влияния на качество грунтовых вод потенциально опасных хозяйственных объектов; при проведении мониторинга загрязнителей грунтовых вод.

Грунтовые воды изучают, отбирая пробы из артезианских скважин, колодцев, родников. Следует иметь в виду, что качество воды в различных водоносных горизонтах может значительно различаться, поэтому при отборе пробы грунтовых вод следует оценить доступными способами глубину горизонта, из которого отобрана проба, возможные градиенты подземных потоков, информацию о составе подземных пород, через которые пролегает горизонт. Поскольку в точке отбора пробы могут создаться концентрации различных примесей, отличные от их концентраций в водоносном слое, необходимо откачивать из скважины (или из родника, делая в нем углубление) воду в количестве, достаточном для обновления воды в скважине, водопроводе, углублении и т.д.

Пробы воды из водопроводных сетей отбирают в целях определения общего уровня качества водопроводной воды, поиска причин загрязнения распределительной системы, контроля степени возможного загрязнения питьевой воды продуктами коррозии и др.

Для получения репрезентативных проб при отборе воды водопроводных сетей соблюдают следующие правила:

– отбор проб проводят после спуска воды в течение 10-11 мин – времени, обычно достаточного для обновления воды с накопившимися загрязнителями;

– для отбора не используют концевые участки водопроводных сетей, а также участки с трубами малого диаметра (менее 1,2 см);

– для отбора используют, по возможности, участки с турбулентным потоком – краны вблизи клапанов, изгибов;

– при отборе проб вода должна медленно течь в пробоотборную емкость до ее переполнения.

Отбор проб с целью определения состава воды (но не качества!) проводится также при изучении сточных вод, вод парокотельных установок и др. Подобные работы имеют, как правило, технологические

цели, требуют от персонала специальной подготовки и соблюдения дополнительных правил безопасности. Полевые методы вполне (и часто весьма эффективно) могут быть использованы специалистами и в этих случаях, однако, по указанным причинам, мы не будем рекомендовать их к работе образовательным учреждениям, населению и общественности.

При отборе проб следует обращать внимание (и фиксировать в протоколе) на сопровождавшие отбор проб гидрологические и климатические условия, такие, как осадки и их обилие, паводки, межень и застойность водоема и др.

Пробы воды для анализа могут отбираться как непосредственно перед анализом, так и заблаговременно. Для отбора проб специалисты используют стандартные батометры либо бутыли вместимостью не менее 1 л, открывающиеся и наполняющиеся на требуемой глубине. В связи с тем, что для анализа полевыми методами по какому-либо одному показателю (за исключением растворенного кислорода и БПК) обычно достаточно 30-50 мл воды, отбор проб непосредственно перед анализом может быть выполнен в колбу вместимостью 250-500 мл.

Понятно, что посуда для отбора проб должна быть чистой. Чистота посуды обеспечивается предварительным мытьем ее горячей мыльной водой, многократным споласкиванием чистой теплой водой.

Стиральные порошки и хромовую смесь не использовать!

В дальнейшем для отбора проб желательно использовать одну и ту же посуду. Сосуды, предназначенные для отбора проб, предварительно тщательно моют, ополаскивают не менее трех раз отбираемой водой и закупоривают стеклянными или пластмассовыми пробками, прокипяченными в дистиллированной воде. Между пробкой и отобранной пробой в сосуде оставляют воздух объемом 5-10 мл. В общую посуду отбирают пробу на анализ только тех компонентов, которые имеют одинаковые условия консервации и хранения.

Отбор проб, не предназначенных для анализа сразу же (т.е. отбираемых заблаговременно), производится в герметично закрывающуюся стеклянную или пластмассовую (желательно фторопластовую) посуду вместимостью не менее 1 л.

Для получения достоверных результатов анализ воды следует выполнять, по возможности, скорее. В воде протекают процессы окисления-восстановления, сорбции, седиментации, биохимические процессы, вызванные жизнедеятельностью микроорганизмов, и др. В результате некоторые компоненты могут окисляться или восстанавливаться: нитраты – до нитритов или ионов аммония, сульфаты – до сульфитов; кислород может расходоваться на окисление органических

веществ и т.п. Соответственно могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус, цвет, мутность. Биохимические процессы можно замедлить, охладив воду до температуры 4-5 °С (в холодильнике).

Однако, даже владея полевыми методами анализа, не всегда есть возможность выполнить анализ сразу же после отбора пробы. В зависимости от предполагаемой продолжительности хранения отобранных проб может возникнуть необходимость в их консервации. Универсального консервирующего средства не существует, поэтому пробы для анализа отбирают в несколько бутылей. В каждой из них воду консервируют, добавляя соответствующие химикаты в зависимости от определяемых компонентов.

В табл. 21 приведены способы консервации, а также особенности отбора и хранения проб. При анализе воды на некоторые показатели (например, растворенный кислород, фенолы, нефтепродукты) к отбору проб предъявляются особые требования. Так, при определении растворенного кислорода и сероводорода важно исключить контакт пробы с атмосферным воздухом, поэтому бутыли необходимо заполнять при помощи сифона – резиновой трубки, **опущенной до дна склянки,** обеспечивая переливание воды через край при переполнении склянки. Подробно особые условия при отборе проб (если они существуют) приводятся при описании соответствующих анализов.

Таблица 21

Способы консервации, особенности отбора и хранения проб

Анализируемый показатель	Способ консервации и количество консерванта на 1 л воды	Максимальное время хранения пробы	Особенности отбора и хранения проб
1	2	3	4
Активный хлор	Не консервируют	Несколько минут	
Аммиак и ионы аммония	Не консервируют	2 часа	–
	Не консервируют	1 сут.	Хранить при 4ºС
	2-4 мл хлороформа или 1 мл конц. H_2SO_4	1-2 сут.	–
БПК	Не консервируют	3 часа	Отбирать только в стеклянные бутыли
Взвешенные вещества	Не консервируют	4 часа	Перед анализом взболтать
Вкус и привкус	Не консервируют	2 часа	Отбирать только в стеклянные бутыли
Водородный показатель	Не консервируют	При отборе пробы	–
	Не консервируют	6 часов	В бутыли не оставлять пузырьков воздуха, предохранять от нагревания

Продолжение табл. 21

1	2	3	4
Гидробионты	Не консервируют	2 сут.	–
Железо общее	Не консервируют	4 часа	–
	2-4 мл хлороформа или 3 мл конц. азотной кислоты (до pH 2)	2 сут.	–
Жесткость общая	Не консервируют	2 сут.	–
Запах (без нагревания)	Не консервируют	2 часа	Отбирать только в стеклянные бутыли
Кальций	Не консервируют	2 сут.	–
Карбонаты	Не консервируют	2 сут	–
Металлы тяжелые (медь, свинец, цинк)	Не консервируют	В день отбора	–
	3 мл азотной кислоты (до pH 2)	3 сут.	–
Мутность	Не консервируют	2 часа	Перед анализом взболтать
Нефтепродукты	Не консервируют	В день отбора	Отбирать в стеклянные бутыли, для анализа используют весь объем пробы
	2-4 мл четыреххлористого углерода	5 сут.	–
	Экстракция на месте отбора	1 мес.	–
Никель	Не консервируют	В день отбора	–
	3 мл конц. азотной кислоты (до pH 2)	1 мес.	–
Нитраты	Не консервируют	2 часа	–
	2-4 мл хлороформа	3 сут.	Хранить при 4ºС
Нитриты	Не консервируют	2 часа	–
	2-4 мл хлороформа	3 сут.	Хранить при 4ºС
Окисляемость бихроматная (ХПК)	Не консервируют	4 часа	–
	10 мл H_2SO_4	1 сут.	Хранить при 4ºС
Окисляемость перманганатная	Не консервируют	4 часа	–
	50 мл раствора H_2SO_4 (1:3)	1 сут.	Хранить при 4ºС, при определении учитывать количество прибавленной кислоты
Пенистость	Не консервируют	В день отбора	–
Прозрачность	Не консервируют	4 часа	–
Растворенный кислород	Не консервируют	1 сут.	Отбирать в кислородные склянки и фиксировать на месте отбора

Окончание табл. 21

1	2	3	4
Сероводород (сульфиды)	Не консервируют	1 сут.	Отбирать в отдельные склянки и фиксировать на месте отбора
Сульфаты	Не консервируют	7 сут.	–
Фосфаты (полифосфаты, общий фосфор)	Не консервируют	В день отбора	–
	2-4 мл хлороформа	1 сут	–
Фториды	Не консервируют	7 сут.	Отбирать в полиэтиленовую посуду
Хлориды	Не консервируют	7 сут.	–
Цветность	Не консервируют	В день отбора	–
	2-4 мл хлороформа	1 – 2 сут	–

Следует иметь в виду, что ни консервация, ни фиксация не обеспечивают постоянства состава воды неограниченно долго. Они лишь сохраняют на определенное время соответствующий компонент в воде, что позволяет доставить пробы к месту анализа – например, в полевой лагерь, а при необходимости – и в специализированную лабораторию. В протоколах отбора и анализа проб обязательно указываются даты отбора и анализа проб.

2.2. Гидробиологические методы анализа

При оценке качества воды, кроме интегральной оценки, в результате которой устанавливается класс качества воды, а также гидробиологической оценки методами биоиндикации, в результате которой устанавливается класс чистоты, иногда встречается также так называемая комплексная оценка, основу которой составляют методы биотестирования. Последние относятся также к гидробиологическим методам, но отличаются тем, что позволяют определить реакцию водной биоты на загрязнения по различным тестовым организмам – как простейшим (инфузориям, дафниям), так и высшим – рыбам (гуппиям). Такая реакция иногда является наиболее показательной, особенно применительно к оценке качества загрязненных вод (природных и сточных), и позволяет определять даже количественно концентрации отдельных соединений.

Гидробиологические показатели. О качестве воды в пресноводном водоеме, а также о его экологическом состоянии, можно судить не только с помощью приборов, но и с помощью обитающих в водоеме живых орга-

низмов – гидробионтов. Соответствующие методы оценки называют гидробиологическими.

Планктон – совокупность живых обитателей водоема, не способных активно передвигаться или медленно передвигающихся, но не противостоящих токам воды.

Фитопланктон – совокупность растительных организмов водоема, не способных активно передвигаться, – важнейший компонент водных систем, активно участвует в формировании качества воды и является чутким показателем состояния водных экосистем и водоема в целом.

При гидробиологической оценке состояния водоемов и качества воды показателями, в общем случае, могут быть видовой состав, количество и биомасса гидробионтов, а также трофность и сапробность водоема.

Объектами гидробиологической оценки могут быть фито- и зоопланктон, бентос, макрофиты, рыбы и др. Получены научные данные о том, что повышенное содержание в воде различных токсикантов приводит к массовым нарушениям эмбрионального и личиночного развития, появлению многочисленных уродств. У молоди рыб нередко развиваются токсикозы, выражающиеся в появлении опухолей и нарушении отдельных органов (печень, мозг, жаберный аппарат и др.). Кроме того, в одном и том же водоеме могут быть акватории с неблагоприятными условиями для гидробионтов.

Таким образом, многие водные организмы имеют особенности, позволяющие рассматривать их как индикаторные виды – т.е. виды, чувствительные к загрязнению воды, причем разные организмы обладают разной чувствительностью к загрязнению воды. Например, при обработке проб зоопланктона специалисты особое внимание обращают на следующие показатели:

1) видовой состав и распределение зоопланктона, соотношение в нем отдельных групп (простейших коловраток, ветвистоусых рачков и др.);

2) наличие видов – индикаторов загрязнения в составе комплекса доминирующих видов;

3) значение индекса видового разнообразия Шеннона по зоопланктону, его пространственная и многолетняя динамика;

4) относительное количество в пробах мертвых и поврежденных планктонных животных;

5) наличие уродливых форм и опухолей у рачков;

6) роль сообщества гидробионтов в самоочищении водоемов и др.

Большинство гидробиологических методов, которые могут применять студенты, относятся к методам биоиндикации. Существуют методы биоиндикации, позволяющие получить достаточно точные заключения о качестве воды, хорошо согласующиеся с данными гидрохимических иссле-

дований. Однако работать такими методами могут лишь специалисты, знающие водных обитателей «в лицо» и имеющие опыт работы.

В практической работе студенты используют преимущественно лишь два метода, которые сочетают в себе простоту в работе и точность оценки. К ним относятся методы определения биотических индексов Вудивисса и Майера. Имеется в виду несколько упрощенные варианты методик определения биотических индексов Вудивисса и Майера [15, 21, 42]. Полученные с помощью данных методов результаты могут считаться лишь предварительной оценки. Кроме того, успешное применение данных методов требует известных навыков, а также микроскопа (желательно – бинокуляра) и соответствующих определителей или иллюстрированных таблиц.

Биотический индекс Вудивисса рассчитывается только при исследованиях рек (т.е. проточных водоемов) умеренного пояса и дает оценку их состояния по 15-балльной шкале. Он непригоден для оценки состояния озер и прудов. При оценке состояния водоема по методу Вудивисса определяют, какие индикаторные группы имеются в исследуемом водоеме, и далее оценивают общее состояние бентосных организмов, т.е. обитающих в придонном слое воды. Характерно, что методика Вудивисса не требует определения всех пойманных животных с точностью до вида. Достаточно выполнить определение лишь обнаруженных в пробах групп бентосных организмов. При этом за группу принимается любой вид плоских червей, моллюсков, пиявок, ракообразных, водяных клещей, веснянок, сетчатокрылых, жуков, а также любой вид личинок других насекомых (за некоторыми исключениями). Далее по специальным таблицам находят значение индекса Вудивисса, характеризующее исследуемый водоем, и соответствующий класс качества воды. Например, значение индекса Вудивисса для данного водоема от 0 до 2 баллов считается показателем очень сильного загрязнения (соответствующее значение класса качества воды – 5-7). В таких условиях водное сообщество находится в сильно угнетенном состоянии. Значение индекса 3-5 баллов – значительное загрязнение водоема (4-5 класс качества); 6-7 баллов – незначительное загрязнение (3 класс качества). Для чистых рек (имеющих 1-2 класс качества воды) обычно характерны оценки 8-10 баллов, а иногда и выше.

Более простым в применении является метод, основанный на определении биотического индекса Майера. В основе метода лежит приуроченность различных групп водных беспозвоночных к водоемам с определенным уровнем загрязненности и применим для водоемов любых типов. Преимущество при определении индекса Майера состоит также в том, что не нужно определять беспозвоночных с точностью до вида. Организмы-индикаторы по методу Майера относят к одной из трех индикаторных групп, приведенных в табл. 22 [15, 21].

Таблица 22

Состав водных организмов в индикаторных группах по методу Майера [2, 7]

Обитатели чистых вод	Организмы средней чувствительности	Обитатели загрязненных водоемов
Личинки веснянок Личинки поденок Личинки ручейников Личинки вислокрылок Двустворчатые моллюски	Бокоплав Речной рак Личинки стрекоз Личинки комаров-долгоножек Моллюски-катушки Моллюски-живородки	Личинки комаров-звонцов Пиявки Водяной ослик Прудовики Личинки мошки Малощетинковые черви

Обработка результатов, полученных по методу Майера, также сравнительно несложна. При этом нужно отметить, какие из приведенных в таблице индикаторных групп обнаружены в пробах. Количество обнаруженных групп из первого раздела таблицы необходимо умножить на 3, количество групп из второго раздела – на 2, а из третьего – на 1. Получившиеся цифры складывают, и значение суммы характеризует степень загрязненности водоема. Если сумма более 22 – водоем имеет 1 класс качества, значения суммы от 17 до 21 говорят о втором классе качества, от 11 до 16 баллов – 3 класс качества. Все значения меньше 11 характеризуют водоем как грязный (4-7 класс качества).

Большой интерес при оценке качества воды представляют также методы биотестирования, которые позволяют непосредственно определить реакцию водной биоты на загрязнение. Методы биотестирования относятся также к гидробиологическим методам. Они отличаются от методов биоиндикации тем, что позволяют определить реакцию водной биоты на загрязнения по различным тестовым организмам – как простейшим (инфузориям, дафниям), так и высшим – рыбам (гуппиям). Такая реакция иногда является наиболее показательной, особенно применительно к оценке качества загрязненных вод (природных и сточных) и даже позволяет количественно определять концентрации отдельных соединений. По этой причине методы биотестирования иногда называют методами комплексной оценки.

Обычно при биотестировании устанавливают количественные градуировочные зависимости показателей смертности тестовых организмов или каких-либо изменений в них, либо поведенческих реакций, от концентрации тяжелых металлов ($CuSO_4$). Токсические эффекты на организмы выражают в концентрациях, эквивалентных концентрациям тяжелых металлов. В качестве тестовых могут использоваться многие природные объекты. Промышленностью выпускается прибор «Биотестер», который позволяет неспецифично определять концентрацию ток-

сиканта (сульфата меди) в воде по поведению инфузории-туфельки. Однако распространение метода биотестирования и соответствующих приборов сдерживается по нескольким причинам. Во-первых, сами приборы имеют относительно высокую стоимость. Во-вторых, необходимо воспроизводить – правильно подготавливать и выращивать – тест-культуру, время жизни особей которой непродолжительно (несколько дней и более). В-третьих, отсутствуют нормативы качества воды по реакциям тестовых организмов, а количественный анализ возможен только по какому-либо отдельному токсиканту при условии предварительной калибровки прибора по этому соединению.

Следует отметить, что исследования, выполняемые при комплексной оценке качества воды, не ограничиваются только методами биотестирования, они обязательно включают (особенно при анализе питьевой и природной вод) гидрохимические методы и методы биоиндикации.

Показатели деградации водоема. К показателям деградации водоемов, в общем случае, могут быть отнесены:

– признаки эвтрофикации: массовое размножение сине-зеленых водорослей, повышенное содержание азота и фосфора в разных формах;

– разрушение береговой линии как следствие природных или антропогенных процессов;

– скопление или чрезмерное разрастание (более чем на 20 % от общей площади водоема) водной растительности – макрофитов;

– изменение видового стада рыб в направлении увеличения доли сорных видов;

– появление большого количества донных червей;

– появление рыб с патологиями и др.

Таким образом, оценка по показателям деградации водоема включает разнообразные методы исследований – методы визуального наблюдения и счета (со сбором или отловом гидробионтов), гидрохимические измерения содержания в воде соединений азота и фосфора в формах нитратов, нитритов, аммонийных органических и неорганических соединений, орто- и полифосфатов и др.

При оценке деградации водоема необходимо проводить сопоставление данных, полученных на протяжении ряда лет с выявлением тенденций в измерениях оцениваемых параметров.

Оценка состояния донных отложений. Донные отложения являются особой средой в водоеме, имеющей большое значение для жизнедеятельности бентосных организмов, макрофитов, рыб и др. В донных отложениях концентрируются и накапливаются как биогенные элементы (запасы органического и неорганического азота и фосфора), так и токсиканты (в первую очередь, тяжелые металлы), а также нефтепродукты и др. Поэтому донные отложения также следует изучать при оценке экологиче-

ского состояния водного объекта, используя для этой цели методики исследования воды (придонные слои и фильтраты) и почвы (определение элементного состава и концентрации химических загрязнителей), а также методики биоиндикации по бентосным сообществам [27].

При сбросе в водоем токсических веществ, содержащихся в промышленных сточных водах, происходит угнетение и обеднение фитопланктона. При обогащении водоемов биогенными веществами, содержащимися, например, в бытовых стоках, значительно повышается продуктивность фитопланктона. При перегрузке водоемов биогенами возникает бурное развитие планктонных водорослей, окрашивающих воду в зеленый, синезеленый, золотистый, бурый или красный цвета («цветение» воды). «Цветение» воды наступает при наличии благоприятных внешних условий для развития одного, редко двух-трех видов. При разложении избыточной биомассы выделяется сероводород или другие токсичные вещества. Это может приводить к гибели зооценозов водоема и делает воду непригодной для питья. Многие планктонные водоросли в процессе жизнедеятельности нередко выделяют токсичные вещества. Увеличение в водоемах содержания биогенных веществ в результате хозяйственной деятельности человека, сопровождаемое чрезмерным развитием фитопланктона, называют антропогенным эвтрофированием водоемов.

Каждая группа организмов в качестве биологического индикатора имеет свои преимущества и недостатки, которые определяют границы ее использования при решении задач биоиндикации.

Водорослям принадлежит ведущая роль в индикации изменения качества воды в результате эвтрофирования (заболачивания) водоема.

Зоопланктон также достаточно показателен как индикатор эвтрофирования и загрязнения (в частности органического и нитратного) вод. Кроме этого, среди зоопланктона встречаются и представители патогенной фауны, ограничивающей использование водного объекта в целях водоснабжения.

Простейшие являются высокочувствительными индикаторами сапробного состояния водоемов.

Зообентос – совокупность животных, обитающих на дне и в придонных слоях воды, служит хорошим индикатором загрязнения донных отложений и придонного слоя воды. Наиболее достоверными индикаторами среди них служат легочные моллюски, особенно катушки и речные чашечки. Положительные результаты дает также оценка качества воды по личинкам насекомых. Свободно живущие личинки ручейников, а также поденок являются наиболее чувствительными организмами.

Значение макрофитов (высшая водная растительность) наиболее существенно при предварительном гидробиологическом осмотре водных объектов. При загрязнении водоемов изменяются видовой состав, биомас-

са и продукция макрофитов, возникают морфологические аномалии, происходит смена доминантных видов, обусловливающих особенности ценоза. Данные по ихтиофауне важны при оценке состояния водного объекта в целом и особенно при определении допустимых уровней загрязнения водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение.

Проведение биологических исследований имеет свои особенности в стоячих и текущих водоемах.

Для изучения рек и ручьев большое значение имеют перифитонные организмы (т.е. обрастатели), те, которые дают картину общего состояния воды за достаточно длительный промежуток времени, предшествующий исследованию. Быстрые колебания степени загрязнения воды плохо уловимы с помощью перифитона, и для их наблюдения лучше подходят гидрохимические и бактериологические методы.

Также случайные загрязнения местного характера легче всего могут повлиять на характер населения дна (т.е. организмов бентоса) в таких водоемах.

Это обстоятельство заставляет при исследовании рек обращать внимание на быстрые места их течения – перекаты, плотины и т. д. Если мы хотим получить представление об общем состоянии реки, то станции необходимо выбирать именно здесь. Если же нас интересуют разовые или местные загрязнения, необходимо исследовать обитателей дна в местах со слабым течением – в заводях, бочагах и т.п. После впадения в реку тех или иных загрязненных стоков последние сносятся течением вниз по реке и откладываются в более глубоких местах реки с замедленным течением.

Биологическое исследование стоячих водоемов, как правило, интерпретируется более легко. Здесь, прежде всего, необходимо проведение комплексных исследований с тем, чтобы иметь более полное представление о состоянии водоема. Чем крупнее исследуемый водоем, тем большее количество разнообразных станций надо выбирать по его периметру [21, 42].

Почти любое использование воды влияет на ее качество. Использованная вода обычно возвращается в реки или отстойники для восстановления. Это может оказать нежелательное влияние на жизнь, если использованная вода будет сильно отличаться от естественной.

Различные виды живых существ показывают, чем загрязнена окружающая среда. Какой бы совершенной ни была современная аппаратура, она не может сравниться с «живыми приборами», реагирующими на те или иные изменения, отражающие воздействие всего комплекса факторов, включая сложные соединения различных ингредиентов.

Бурное развитие сине-зеленых водорослей – хороший индикатор опасного загрязнения воды органическими соединениями.

Лучший индикатор опасных загрязнений – прибрежное обрастание, располагающееся на поверхностных предметах у кромки воды. В чистых

водоемах эти обрастания ярко-зеленого цвета или имеют буроватый оттенок. Для загрязненных водоемов характерны белые хлопьевидные образования. При избытке в воде органических веществ и повышении общей минерализации обрастания приобретают сине-зеленый цвет, так как состоят в основном из сине-зеленых водорослей. При плохой очистке фекально-бытовых сточных вод обрастания бывают белыми или сероватыми. Как правило, они состоят из прикрепленных инфузорий (сувойки, кархезиум и др.) Стоки с избытками сернистых соединений могут сопровождаться хлопьевидными налетами нитчатых серобактерий-теотриксов.

Биоиндикация – способ оценки антропогенной нагрузки по реакции на нее живых организмов и их сообществ.

Биотестирование – использование в контролируемых условиях биологических объектов (тест-объектов) для выявления и оценки действия факторов (в том числе и токсических) окружающей среды на организм, его отдельную функцию или систему организмов. Хорошие результаты дает анализ бентосных (придонных) беспозвоночных. Оценка чистоты водоемов делается по преобладанию либо отсутствию тех или иных таксонов (табл. 23).

Таблица 23

Шкала загрязнений по индикаторным таксонам

Индикаторные таксоны	Эколого-биологическая полноценность, класс качества воды, использование
Личинки веснянок, плоские личинки поденок, ручейник-риакофилла	Очень чистая. Полноценная. Питьевое, рекреационное, рыбохозяйственное.
Крупные двустворчатые моллюски (перловица), плавающие и ползающие ручейник-нейреклипсис, вилохвостки, водяной клоп	Чистая. Полноценная. Питьевое, рекреационное, рыбохозяйственное, орошение, техническое.
Моллюски-затворки, горошинки, роющие личинки поденок, ручейники при отсутствии риакофиллы и нейреклипсис, личинки стрекоз, плосконожки и красотки, мошки	Удовлетворительно чистая. Полноценная. Питьевое с очисткой, рекреационное рыбоводство, орошение, техническое.
Шаровки, дрейсена, плоские пиявки, личинки стрекоз при отсутствии плосконожки и красотки, водяной ослик	Загрязненые. Неблагополучные. Ограниченное рыбоводство, ограниченное орошение.
Масса трубочника, мотыля, червеобразные пиявки при отсутствии плоских, крыски, масса мокрецов	Грязные. Неблагополучные. Техническое.
Макробеспозвоночных нет	Очень грязные. Неблагополучные. Техническое с очисткой.

Биологические индикаторы – организмы, которые реагируют на изменения окружающей среды своим присутствием или отсутствием,

изменением внешнего вида, химического состава, поведения. При экологическом мониторинге загрязнений использование биологических индикаторов часто дает более ценную информацию, чем прямая оценка загрязнения приборами, так как биологические индикаторы реагируют сразу на весь комплекс загрязнений. При оценке загрязнения водных экосистем в качестве биологических индикаторов могут использоваться высшие растения или микроскопические водоросли, организмы зоопланктона (инфузории-туфельки) и зообентоса (моллюски и др.). В средней полосе России в водоемах при загрязнении воды разрастаются роголистник, рдест плавающий, ряски, а в чистой воде – водокрас лягушачий и сальвиния.

При добавлении в воду бытовых отходов резко увеличивается количество растворенной и взвешенной органики, усиливается заиление дна, немного повышается температура воды; уменьшается концентрация растворенного кислорода (за счет бактериального гниения органики); при наличии света и стабильной обводненности пышно разрастаются макрофиты. Гибнут, в первую очередь, оксифильные организмы (особенно в стоячих водоемах, куда кислород проникает с трудом); напротив, виды с пониженными потребностями к кислороду пышно расцветают. Это в первую очередь: некоторые виды личинок хирономид, олигохеты, водяной ослик, личинка мухи-пчеловидки, личинки мухи-бабочницы. Кроме того, прекрасно себя чувствуют те, кто дышит воздухом: легочные улитки (особенно мелкие прудовики и катушки), жуки-плавунцы и водолюбы.

На течении, где какое-то количество кислорода сохраняется всегда, в загрязненных органикой водах преобладают пиявки, ручейники, веснянка, поденка, ряд шаровок и горошинок, улитки, личинка мошки. В общем это довольно большой ряд форм из всех групп бентоса, но по видовому разнообразию сообщества загрязненных вод уступают естественным сообществам этих мест. Зато по количеству животных намного превосходят (пищи больше!).

Для удобства манипуляции с разными дозами органики введена классификация природных вод по количеству оной. При переходе от класса к следующему классу концентрация органики увеличивается в несколько раз. Так, выделяют классы: ксеносапробных вод (почти нет органики, способной гнить), олигосапробных (ее мало), (β-мезосапробных, α-мезосапробных), полисапробных.

Надо сказать, что естественная концентрация органических веществ в воде зависит от климата и ландшафта. В горах и высоких широтах, в тундре незагрязненные водоемы почти не имеют свободной (мертвой и легкоразлагаемой) органики – ксеносапробны. Жизнь в них качественно довольно разнообразна, а количественно очень бедна. Хозяйст-

венное загрязнение легко увеличивает концентрацию органики в десятки раз, вызывая резкую перестройку сообщества (часто – с полной сменой видов). В лесной зоне реки и ручьи несут немного свободной органики (олиго- и β-мезосапробны), озера и пруды с грунтовым питанием довольно богаты ею (часто α-мезосапробны). Сельскохозяйственные стоки повышают сапробность тех и других на 1-2 ступени, вызывая лишь частичную, хотя и довольно существенную, перестройку сообщества. Как правило, в пределах каждой жизненной формы происходит смена довольно близких видов и наступление детрито-илистых биоценозов на каменисто-песчаные. Только при очень сильном антропогенном прессе (до полисапробной стадии) сменяется не только видовой состав, но и структура сообщества. В загрязненные реки, кстати, часто вселяются прудово-озерные виды, для которых улучшение условий питания компенсирует отрицательное воздействие течения.

В южных, жарких и засушливых районах естественное содержание органики в водоемах соответствует α-мезосапробному и полисапробному уровню. Антропогенные стоки еще увеличивают органический фон, но кардинально картину обычно не меняют.

Анализ местообитаний по составу сообществ населяющих их живых организмов (биоиндикация) – существенная часть современной прикладной экологии. В ее основе лежат следующие положения. Каждый вид живых организмов приспособлен к своим условиям обитания. Определенными (хотя и более размытыми, чем отдельные виды) требованиями к условиям среды отличаются также более крупные таксоны: роды, семейства и даже отряды животных. Поэтому, зная состав сообщества в данной точке, можно предсказать особенности условий обитания в ней и наоборот (по особенностям факторов среды можно предвидеть состав населения).

Сравнивая состав сообщества в водоеме в разные моменты времени, можно следить за изменениями условий обитания в нем; а сравнивая фауны разных водоемов, узнавать о различиях этих водоемов с точки зрения развития жизни. Организмы, используемые в биологическом мониторинге, называются индикаторными (видами-индикаторами). Эти виды должны быть достаточно массовыми в своих «любимых» местообитаниях, легко находимыми в природе и определяемыми, а их экологические требования – хорошо известными.

Наибольшее значение имеет биологический анализ качества и загрязнения водоемов. Другие факторы жизни в воде (течение, тип грунта, глубина и т.п.) легко оценить непосредственно, а прямо определить качество воды (содержание в ней органических веществ, ядов, болезнетворных микроорганизмов и т.п.) довольно сложно. Кроме того, биологический контроль качества вод имеет ряд преимуществ перед химиче-

скими, физическими и бактериологическими методами контроля. Он позволяет оценить последствия как постоянного, так и разового загрязнения, усредняя загрязняющие эффекты во времени. Сообщества живых организмов одновременно реагируют на многие факторы, определяющие качество воды, испытывая влияние смешанных загрязнений. При биологическом анализе не нужно узнавать, чем именно загрязнена вода, но можно сразу оценить меру ее загрязнения.

Для рек и ручьев более точные результаты дает изучение бентоса и перифитона, которые, не перемещаясь вместе с потоком, лучше отражают общее качество протекающей над ними воды. В стоячих водоемах перспективно также использование организмов планктона. Различие в применении их в биоиндикации связано еще с масштабом изучаемого времени: мелкие организмы планктона вымирают и размножаются быстрее, и быстрее реагируют на изменение условий среды (за несколько недель); макробентос изменяется медленнее, и отражает усредненное качество среды за последний год или несколько лет. Подчеркивая всю важность биоиндикационных методов исследования, необходимо отметить, что биоиндикация предусматривает выявление уже состоявшегося или происходящего загрязнения окружающей среды по функциональным характеристикам особей и экологическим характеристикам сообществ организмов. Постепенные же изменения видового состава формируются в результате длительного отравления водоема и явными они становятся в случае далеко идущих изменений.

Таким образом, видовой состав живых организмов из загрязняемого водоема служит итоговой характеристикой токсикологических свойств водной среды за некоторый промежуток времени и не дает ее оценки на момент исследования.

В холодное время года системы биологической индикации в гидробиологии вообще не могут быть применены.

2.3. Комплексная оценка качества воды

Метод комплексной оценки степени загрязненности позволяет однозначно скалярной величиной оценить загрязненность воды одновременно по широкому перечню ингредиентов и показателей качества воды, классифицировать воду по степени загрязненности, подготовить аналитическую информацию для предоставления государственным органам и заинтересованным организациям в удобной, доступной для понимания, научно обоснованной форме (прил. 4).

Принципиальную основу метода составляет сочетание дифференцированного и комплексного способов оценки качества воды. Целесо-

образность использования комплексной оценки определяется широтой спектра загрязнения водных объектов и степенью загрязненности воды. Методической основой комплексного способа является однозначная оценка степени загрязненности воды водного объекта по совокупности загрязняющих веществ:

- для любого водного объекта в точке отбора проб воды;
- за любой определенный промежуток времени;
- по любому набору гидрохимических показателей.

В качестве норматива используют предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов, а также водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – наиболее жесткие (минимальные) значения из совмещенных списков, рекомендуемых для подготовки информационных документов по качеству поверхностных вод. Для веществ, на которые нормативными документами предусмотрено их полное отсутствие в воде водных объектов, в качестве ПДК условно принимается 0,01 мкг/дм^3 [19].

Конструктивной особенностью метода комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям является проведение на первом этапе детального покомпонентного анализа химического состава воды и его режима оценочных составляющих на втором этапе для одновременного учета комплекса наблюдаемых ингредиентов и показателей качества воды.

Уровень загрязненности воды данного водного объекта в конкретном пункте наблюдений, определяемый через относительную характеристику, рассчитанную по реальным концентрациям совокупности загрязняющих веществ и соответствующим им нормативам, является первым составным элементом метода комплексной оценки.

Частота обнаружения концентраций, превышающих нормативы, отражает косвенную оценку продолжительности загрязнения воды, также характеризует меру воздействия загрязняющих веществ на качество водной среды и является следующим составным элементом рекомендуемого метода оценки.

Сочетание уровня загрязненности воды определенными загрязняющими веществами и частоты обнаружения случаев нарушения нормативных требований позволяет получить комплексные характеристики, условно соответствующие «долям» загрязненности, вносимым каждым ингредиентом и показателем загрязненности в общее качество воды.

Качество воды водных объектов есть функция не только отдельных показателей химического состава воды, продолжительности, меры воздействия каждого из них и различных комбинаций этих оценочных характеристик, но также перечня и количества учитываемых в комплекс-

ной оценке загрязняющих веществ. Принимая условие аддитивности действия токсических веществ при их одновременном присутствии, окончательный комплексный показатель качества воды определяется суммированием отдельных показателей, оценивающих вклад каждого загрязняющего вещества в отдельности.

Наиболее информативные комплексные оценки, получаемые по данному методу:

- удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ);
- класс качества воды.

Значение УКИЗВ может варьировать в водах различной степени загрязненности от 1 до 16. Большему значению индекса соответствует худшее качество воды в различных створах, пунктах и т.д.

Классификация качества воды, проведенная на основе значений УКИЗВ, позволяет разделять поверхностные воды на 5 классов в зависимости от степени их загрязненности:

1 класс – условно чистая;

2 класс – слабо загрязненная;

3 класс – загрязненная;

4 класс – грязная;

5 класс – экстремально грязная.

Большей степени загрязненности воды комплексом загрязняющих веществ соответствует больший номер класса.

В качестве исходной информации используются результаты химического анализа проб воды в точке отбора. Перед началом расчетов определяют перечень ингредиентов и показателей, на основе которого рассчитываются комплексные показатели (прил. 5). Для подготовки информационных материалов рекомендуется пользоваться тремя перечнями (прил. 6).

Обязательный перечень №1 используется при подготовке информационных материалов для административных органов. Он включает 15 загрязняющих веществ, наиболее характерных для большинства поверхностных вод всей территории Российской Федерации. Расчет комплексных оценочных показателей по единому списку обеспечит корректность проведения сравнения качества поверхностных вод в территориальном аспекте как при оценке состояния загрязненности воды за любой временной промежуток, так и при определении любых его изменений.

Рекомендуемый перечень №2 используется при расчете УКИЗВ для тех створов и пунктов, где есть необходимость, помимо веществ, указанных в обязательном списке, учесть специфические загрязняющие вещества.

Свободный перечень №3 составляется потребителем для конкретных исследований или задач.

В расчете комплексных показателей используют только нормируемые ингредиенты и показатели состава и свойств воды водного объекта.

Предварительная оценка степени загрязненности воды водных объектов с помощью коэффициента комплексности загрязненности воды.

С помощью коэффициента комплексности загрязненности воды оценивается комплексность загрязненности воды в пробе, створе, пункте, водотоке и т.д. Расчет значения коэффициента комплексности загрязненности воды К проводится сначала для каждого результата анализа по формуле:

$$K_{fj} = \frac{N'_{fj}}{N_{fj}} \cdot 100\%,$$

где K_{fj} – коэффициент комплексности загрязненности воды в f-м результате анализа для j-го створа;

N'_{fj} – количество нормируемых ингредиентов и показателей качества воды, содержание или значение которых превышает соответствующие им ПДК в f-м результате анализа для j-го створа;

N_{fj} – общее количество нормируемых ингредиентов и показателей качества воды, определенных в f-м результате анализа для j-го створа.

Оцениваемый временной интервал характеризуется средним значением коэффициента комплексности K_j:

$$K_j = \frac{\sum_{f=1}^{n_{kj}} K_{fj}}{n_{kj}},$$

где n_{kj} – число результатов химического анализа воды, для которых рассчитаны значения коэффициента комплексности в j-м створе за k-й период времени.

Коэффициент комплексности загрязненности воды используется непосредственно при интерпретации результатов расчета для характеристики водного объекта. Он является очень простой, но в то же время вполне достоверной характеристикой антропогенного воздействия на качество воды. Чем больше значение К, тем большая комплексность загрязненности присуща воде, тем хуже ее качество и тем большее влияние на формирование качества воды оказывает антропогенный фактор.

Увеличение коэффициента комплексности загрязненности свидетельствует о появлении новых загрязняющих веществ в воде анализируемого водного объекта. Рост значений $К_{ВЗ}$ и $К_{ЭВЗ}$ указывает как на то, что превышение ПДК наблюдается по более широкому перечню ингредиентов, так и на то, что уровень его весьма значителен.

На основе коэффициентов К, $К_{ВЗ}$ и $К_{ЭВЗ}$ выделяются категории воды водных объектов по комплексности загрязненности (прил. 7).

Водные объекты, для воды которых значения $К_{ВЗ}$ соответствуют II и III категориям загрязненности воды, а значения $К_{ЭВЗ}$ – I, II и III категориям загрязненности воды, целесообразно использовать при подготовке «Приоритетных списков водных объектов, требующих первоочередного осуществления водоохранных мероприятий».

Категории воды, определенные по К, $К_{ВЗ}$ и $К_{ЭВЗ}$, имеют различный и физический смысл, поэтому пользоваться ими следует параллельно. Эти характеристики взаимно дополняют друг друга. В случае, если категории не совпадают, качество воды надо рассматривать с разных сторон – в режиме хронического загрязнения, наблюдаемого большую часть времени года по К и дополнительно в режиме «аварийных» либо «чрезвычайных ситуаций» по $К_{ВЗ}$ и $К_{ЭВЗ}$.

Классификация качества воды по степени загрязненности осуществляется с учетом следующих данных: комбинаторного индекса загрязненности воды, числа КПЗ воды, коэффициента запаса, количества учтенных в оценке ингредиентов и показателей загрязненности.

Коэффициент запаса k рассчитывается по формуле:

K=1-0,1 F, где F – число критических показателей загрязненности воды.

Коэффициент запаса k вводится далее в градации классов качества воды дополнительно к комбинаторному индексу загрязненности воды для ужесточения оценки в случае обнаружения концентраций, близких или достигающих уровней высокого или экстремально высокого загрязнения. Его значение уменьшается с увеличением числа КПЗ: от единицы при отсутствии КПЗ до 0,9 при одном КПЗ и т.д. Коэффициент запаса рассчитывается при $F \leq 5$.

Определение классов качества воды проводится на основе произведения указанных величин и последующего подбора соответствующей ему градации класса (табл. 24).

Число учитываемых ингредиентов или показателей загрязненности воды вводится в градации классов с целью достижения независимости установления класса качества воды от этой величины. Для более детальной оценки качества воды 3-й и 4-й классы разбиты соответственно на 2 и 4 разряда.

В случае, когда $F \geq 6$ и $k \leq 0,4$, воду без расчетов относят к 5-му классу и оценивают как «экстремально грязная». В практической работе для определения класса качества воды рекомендуется использовать рабочие формы классификации: условное разделение воды на классы по степени загрязненности (прил. 8); условное разделение воды на классы и разряды по степени загрязненности (прил. 9). Примеры расчета показателей ком-

плексной оценки степени зпгрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям приведены в табл. 1 прил. 10.

Таблица 24

Классы качества воды

1 класс	$1*N_j*k$;	Условно чистая
2-й класс	$1*N_j*k$; $2*N_j*k$	Слабо загрязненная
3-й класс	$2*N_j*k$; $4*N_j*k$	Загрязненная
разряд «а»	$2*N_j*k$; $3*N_j*k$	Загрязненная
разряд «б»	$3*N_j*k$; $4*N_j*k$	Очень загрязненная
4-й класс	$4*N_j*k$; $11*N_j*k$	Грязная
разряд «а»	$4*N_j*k$; $6*N_j*k$	Грязная
разряд «б»	$6*N_j*k$; $8*N_j*k$	Грязная
разряд «в»	$8*N_j*k$; $10*N_j*k$	Очень грязная
разряд «г»	$10*N_j*k$; $11*N_j*k$	Очень грязная
5-й класс	$11*N_j*k$; ∞	Экстремально грязная

Широкое распространение в США и некоторых других странах получил стандартный обобщенный показатель качества воды (ПКВ). ПКВ рассчитывается по результатам определения 9 важнейших характеристик воды – частных показателей, причем каждый из них имеет собственный весовой коэффициент, характеризующий приоритетность данного показателя в оценке качества воды. Частные показатели качества воды, используемые при расчете ПКВ, и их весовые коэффициенты приведены в табл. 25 [8].

Таблица 25

Весовые коэффициенты показателей при расчете ПКВ по данным Национального Санитарного Фонда США

Наименование показателя	Значение весового коэффициента
Растворенный кислород	0,17
Количество кишечных палочек	0,16
Водородный показатель (pH)	0,11
Биохимическое потребление кислорода ($БПК_5$)	0,11
Температура (At, тепловое загрязнение)	0,1
Общий фосфор	0,1
Нитраты	0,1
Мутность	0,08
Сухой остаток	0,07
Сумма	1

Как следует из приведенных в табл. 25 данных, наиболее весомыми показателями являются растворенный кислород и количество кишечных

палочек, что вполне понятно, если вспомнить важнейшую экологическую роль растворенного в воде кислорода и опасность для человека, обусловленную контактом с загрязненной фекалиями водой.

Обобщенный ПКВ в значительной степени устраняет недостатки интегральной оценки качества воды с расчетом ИЗВ, т.к. содержит группу конкретных приоритетных показателей, в число которых входит показатель микробного загрязнения. Определение данных показателей предусмотрено нормативными документами для питьевой воды, а также воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения. Нормативными документами [46] установлены такие показатели микробной загрязненности проб воды, как общее содержание (в 100 мл пробы воды) колиформных бактерий, общее микробное число (в 1 мл), количество мест лямблий (в 50 л).

Микробиологический контроль воды сложен и тербует применения специальных технологий, вместе с тем возможно обнаружение микробиологического загрязнения по косвенным признакам: наличию видимых следов разложения органических и пищевых остатков, нечистот, а также трупов животных; по впадению в водоем канав с бытовыми стоками и др. Фекальные загрязнения обычно содержат массу микроорганизмов, среди них – цисты паразитических простейших, яйца гельминтов и др. Индикаторным видом микроорганизмов, указывающим на фекальные загрязнения, принято считать бактерии группы кишечной палочки (БГКП), типичным представителем которых являются E.coli (сами БГКП неопасны для теплокровных и являются представителями нормальной кишечной бактериофлоры). Соответствующий микробиологический показатель качества воды предусматривает определенное количество БГКП в единице объема воды (не более 3 в 1 л) – так называемый «Коли индекс».

Из гидробиологических показателей качества в России наибольшее применение нашел так называемый индекс сапробности водных объектов, который рассчитывают исходя из индивидуальных характеристик сапробности видов, представленных в различных водных сообществах (фитопланктоне, перифитоне):

$$S=\frac{\sum(S_i h_i)}{\sum h_i},$$

где S_i – значение сапробности гидробионта (специальные таблицы);

h_i – относительная встречаемость индикаторных организмов (в поле зрения микроскопа);

N – число выбранных индикаторных организмов.

Каждому виду исследуемых организмов присвоено некоторое условное численное значение индивидуального индекса сапробности, отражающее совокупность его физиолого-биохимических свойств, обусловливающих способность обитать в воде с тем или иным содержанием органических веществ. Для статистической достоверности результатов необходимо, чтобы в пробе содержалось не менее двенадцати индикаторных организмов с общим числом особей в поле наблюдения не менее тридцати.

В табл. 26 приведена классификация водных объектов по значению индекса сапробности S, которые также нормируются.

Таблица 26

Классы качества вод в зависимости от индексов сапробности

Уровень загрязненности	Зоны	Индексы сапробности S	Классы качества вод
Очень чистые	ксеносапробная	до 0,50	1
Чистые	олигосапробная	0,50–1,50	2
Умеренно загрязненные	α-мезосапробная	1,51–2,50	3
Тяжело загрязненные	β-мезосапробная	2,51–3,50	4
Очень тяжело загрязненные	полисапробная	3,51–4,00	5
Очень грязные	полисапробная	>4,00	6

Индекс загрязнения воды и индекс сапробности следует отнести к интегральным характеристикам состояния. Уровень загрязненности и класс качества водных объектов иногда устанавливают в зависимости от микробиологических показателей (табл. 27).

Таблица 27

Классы качества воды по микробиологическим показателям

Уровень загрязненности и класс качества вод	Микробиологические показатели		
	Общее число бактерий, 10^6 клеток/мл	Число сапрофитных бактерий, 1000 клеток/мл	Отношение общего числа бактерий к числу сапрофитных бактерий
Очень чистые, I	<0,5	<0,5	<1000
Чистые, II	0,5–1,0	0,5–5,0	>1000
Умеренно загрязненные, III	1,1–1,3	5,1–10,0	1000–100
Загрязненные, IV	3,1–5,0	10,1–50,0	<100
Грязные, V	5,1–10,0	50,1–100,0	<100
Очень грязные, VI	>10,0	>1000	<100

Вопросы к главе 2

1. Что такое полевые методы анализа качества воды?
2. Какими преимуществами обладают полевые методы?
3. Что такое колориметрические методы анализа?
4. Какие факторы влияют на точность анализа?
5. Опишите меры безопасности при выполнении анализов.
6. Для чего применяют консервацию проб?
7. Как проводится биоиндикация водных объектов?
8. Какие водные организмы используются при проведении биотестирования и почему?
9. Каковы характеристики интегральной оценки качества воды?
10. Какие гидробиологические показатели качества водоемов вам известны?
11. Каковы показатели деградации водоема?

3. ОРГАНИЗАЦИЯ МОНИТОРИНГА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

3.1. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

В соответствии с природоохранным законодательством Российской Федерации нормирование качества окружающей природной среды производится с целью установления **предельно допустимых норм воздействия**, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда, обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности. При этом под **воздействием** понимается антропогенная деятельность, связанная с реализацией экономических, рекреационных, культурных интересов и вносящая физические, химические, биологические изменения в природную среду.

Экологическое нормирование предполагает учет так называемой допустимой нагрузки на экосистему. **Допустимой** считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведет к ухудшению качества среды. К настоящему времени известны лишь некоторые попытки учета нагрузки для растений суши и для сообществ водоемов рыбохозяйственного назначения.

Как экологическое, так и санитарно-гигиеническое нормирование основано на знании эффектов, оказываемых разнообразными факторами воздействия на живые организмы. Одним из важных понятий в токсикологии и в нормировании является понятие вредного вещества. В специальной литературе принято называть **вредными** все вещества, воздействие которых на биологические системы может привести к отрицательным последствиям. Кроме того, как правило, все **ксенобиотики** (чужеродные для живых организмов, искусственно синтезированные вещества) рассматривают как вредные.

Установление нормативов качества окружающей среды и продуктов питания основывается на концепции пороговости воздействия. **Порог вредного действия** – это минимальная доза вещества, при воздействии которой в организме возникают изменения, выходящие за пределы физиологических и приспособительных реакций, или скрытая (временно компенсированная) патология. Таким образом, пороговая доза вещества (или пороговое действие вообще) вызывает у биологического

организма отклик, который не может быть скомпенсирован за счет гомеостатических механизмов (механизмов поддержания внутреннего равновесия организма).

Нормативы, ограничивающие вредное воздействие, устанавливаются и утверждаются специально уполномоченными государственными органами в области охраны окружающей природной среды, санитарно-эпидемиологического надзора и совершенствуются по мере развития науки и техники с учетом международных стандартов. В основе санитарно-гигиенического нормирования лежит понятие предельно допустимой концентрации.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) – нормативы, устанавливающие концентрации вредного вещества в единице объема (воздуха, воды), массы (пищевых продуктов, почвы) или поверхности (кожа работающих), которые при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияют на здоровье человека и не вызывают неблагоприятных последствий у его потомства.

Для веществ, о действии которых не накоплено достаточной информации, могут устанавливаться **временно допустимые концентрации (ВДК)** – полученные расчетным путем нормативы, рекомендованные для использования сроком на 2–3 года.

В публикациях иногда встречаются и другие характеристики загрязняющих веществ. Под **токсичностью** понимают способность веществ вызывать нарушения физиологических функций организма, что в свою очередь приводит к заболеваниям (интоксикациям, отравлениям) или, в тяжелых случаях, к гибели. Фактически токсичность – мера несовместимости вещества с жизнью.

Санитарно-гигиенические и экологические нормативы определяют качество окружающей среды по отношению к здоровью человека и состоянию экосистем, но не указывают на источник воздействия и не регулируют его деятельность. Требования, предъявляемые собственно к источникам воздействия, отражают **научно-технические нормативы**. К таковым относятся нормативы выбросов и сбросов вредных веществ (ПДВ и ПДС), а также технологические, строительные, градостроительные нормы и правила, содержащие требования по охране окружающей природной среды. В основу установления научно-технических нормативов положен следующий принцип: при условии соблюдения этих нормативов предприятиями региона содержание любой примеси в воде, воздухе и почве должно удовлетворять требованиям санитарно-гигиенического нормирования.

Научно-техническое нормирование предполагает введение ограничений деятельности хозяйственных объектов в отношении загрязнения окружающей среды, иными словами, определяет предельно допустимые

потоки вредных веществ, которые могут поступать от источников воздействия в воздух, воду, почву. Таким образом, от предприятий требуется не собственно обеспечение тех или иных ПДК, а соблюдение пределов выбросов и сбросов вредных веществ, установленных для объекта в целом или для конкретных источников, входящих в его состав. Зафиксированное превышение величин ПДК в окружающей среде *само по себе* не является нарушением со стороны предприятия, хотя, как правило, служит сигналом невыполнения установленных научно-технических нормативов (или свидетельством необходимости их пересмотра).

3.1.1. Качество вод и виды водопользования

Под **качеством воды** в целом понимается характеристика ее состава и свойств, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования [42, 44], при этом критерии качества представляют собой признаки, по которым производится оценка качества воды.

Предельно допустимая концентрация в воде водоема хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ($ПДК_в$) – это концентрация вредного вещества в воде, которая не должна оказывать прямого или косвенного влияния на организм человека в течение всей его жизни и на здоровье последующих поколений, и не должна ухудшать гигиенические условия водопользования.

Предельно допустимая концентрация в воде водоема, используемого для рыбохозяйственных целей ($ПДК_{вр}$) – это концентрация вредного вещества в воде, которая не должна оказывать вредного влияния на популяции рыб, в первую очередь промысловых.

Нормирование качества воды состоит в установлении для воды водного объекта совокупности допустимых значений показателей ее состава и свойств, в пределах которых надежно обеспечиваются здоровье населения, благоприятные условия водопользования и экологическое благополучие водного объекта.

Виды водопользования на водных объектах определяются органами Министерства природных ресурсов РФ и Государственного комитета РФ по охране окружающей среды и подлежат утверждению органами местного самоуправления субъектов РФ.

К **хозяйственно-питьевому** водопользованию относится использование водных объектов или их участков в качестве источников хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для снабжения предприятий пищевой промышленности. В соответствии с Санитарными правилами и нормами СанПиН 2.1.4.559–96, *питьевая вода должна быть безопасна*

в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и должна иметь благоприятные органолептические свойства.

К **культурно-бытовому** водопользованию относится использование водных объектов для купания, занятия спортом и отдыха населения. Требования к качеству воды, установленные для культурно-бытового водопользования, распространяются на все участки водных объектов, находящихся в черте населенных мест, независимо от вида их использования объектами для обитания, размножения и миграции рыб и других водных организмов.

Рыбохозяйственные водные объекты могут относиться к одной из трех категорий:

- к ***высшей категории*** относят места расположения нерестилищ, массового нагула и зимовальных ям особо ценных видов рыб и других промысловых водных организмов, а также охранные зоны хозяйств любого типа для разведения и выращивания рыб, других водных животных и растений;
- к ***первой категории*** относят водные объекты, используемые для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб, обладающих высокой чувствительностью к содержанию кислорода;
- ко ***второй категории*** относят водные объекты, используемые для других рыбохозяйственных целей.

Предельно допустимая концентрация вещества в воде устанавливается:

- для ***хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования*** ($ПДК_в$) с учетом трех показателей вредности:
  - органолептического;
  - общесанитарного;
  - санитарно-токсикологического.
- для ***рыбохозяйственного водопользования*** ($ПДК_{вр}$) с учетом пяти показателей вредности:
  - органолептического;
  - санитарного;
  - санитарно-токсикологического;
  - токсикологического;
  - рыбохозяйственного.

Органолептический показатель вредности характеризует способность вещества изменять органолептические свойства воды. **Общесанитарный** – определяет влияние вещества на процессы естественного самоочищения вод за счет биохимических и химических реакций с участием естественной микрофлоры. **Санитарно-токсикологический** показатель характеризует вредное воздействие на организм человека, а

токсикологический – показывает токсичность вещества для живых организмов, населяющих водный объект. **Рыбохозяйственный** показатель вредности определяет порчу качеств промысловых рыб.

Наименьшая из безвредных концентраций по трем (пяти) показателям вредности принимается за ПДК с указанием лимитирующего показателя вредности.

Рыбохозяйственные ПДК должны удовлетворять ряду условий, при которых не должны наблюдаться:

- гибель рыб и кормовых организмов для рыб;
- постепенное исчезновение видов рыб и кормовых организмов;
- ухудшение товарных качеств обитающей в водном объекте рыбы;
- замена ценных видов рыб на малоценные.

3.2. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ В РФ

В настоящее время в рамках проекта ООН создана **глобальная система мониторинга окружающей среды (ГСМОС),** частью которой является программа, посвященная водным проблемам – ГСМОС (Вода) – с центром в Канаде. В программе **ГСМОС (Вода)** активное участие принимают 4 специализированных учреждения ООН: Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП), Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ), Всемирная метеорологическая организация (ВМО) и Организация Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры (ЮНЕСКО).

Задачами программы ГСМОС (Вода) являются следующие:

- мониторинг распространения и трансформации загрязняющих веществ в водной среде;
- оповещение о серьезном нарушении состояния водных объектов;
- напоминание правительствам о необходимости принятия мероприятий по охране, восстановлению и улучшению окружающей среды.

Программа ГСМОС (Вода) включает 7 основных пунктов:

- создание всемирной сети станций мониторинга;
- разработка единой методики отбора и анализа проб воды;
- осуществление контроля за точностью данных;
- использование современных систем хранения и распространения информации;
- организация повышения квалификации для специалистов;
- подготовка методических справочников;
- обеспечение необходимым оборудованием (в отдельных случаях).

В 1972 г. на базе станций гидрометеослужбы организована **Общегосударственная служба наблюдений и контроля состояния окружающей среды (ОГСНК), построенная по иерархическому принципу**.

ОГСНК состоит из **нескольких уровней**:

- станций наблюдения, осуществляющих сбор данных, первичную обработку и обобщение данных;
- территориальных и региональных центров, осуществляющих обобщения, анализ материалов, составление местных прогнозов и оценку состояния окружающей среды по своей территории;
- Гидрометцентра России и других головных центров (НИИ).

В обработанном и систематизированном виде полученная информация представлена в кадастровых изданиях, таких, как «Ежегодные данные о составе и качестве поверхностных вод суши» (по гидрохимическим и гидробиологическим показателям).

Помимо ОГСНК Росгидромета (Комитета России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды) экологический мониторинг осуществляется целым рядом служб, министерств и ведомств, таких, как Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды (Госкомэкология России), Министерство природных ресурсов РФ, Министерство сельского хозяйства и продовольствия РФ, Департамент государственного санитарно-эпидемиологического надзора (Госсанэпиднадзор) при Министерстве здравоохранения РФ, Государственный комитет РФ по стандартизации и метрологии (Госстандарт РФ), Федеральная служба лесного хозяйства.

В 1993 году было принято решение о создании **Единой государственной системы экологического мониторинга (ЕГСЭМ),** которая должна объединить возможности и усилия многочисленных служб для решения задач комплексного наблюдения, оценки и прогноза состояния среды в РФ.

В рамках ОГСНК проводят:

- наблюдения за уровнем загрязненности поверхностных вод по физическим, химическим, гидрологическим и гидробиологическим показателям в режимных пунктах;
- наблюдения, предназначенные для решения специальных задач.

Каждый из этих видов наблюдений осуществляется в результате:

- предварительных (рекогносцировочных) наблюдений и исследований на водных объектах или их участках;
- систематических наблюдений на водных объектах в выбранных пунктах.

Основные задачи систематических наблюдений за качеством поверхностных вод в системе ОГСНК можно сформулировать следующим образом:

• систематическое получение как отдельных, так и осредненных во времени и пространстве данных о качестве воды;

• обеспечение хозяйственных органов, а также заинтересованных организаций систематической информацией и прогнозами изменения гидрохимического режима и качества воды водоемов и водотоков и экстренной информацией о резких изменениях загрязненности воды.

Порядок организации и проведения наблюдений в пунктах режимных работ определены [20, 32, 39, 40].

К задачам специальных наблюдений и исследований, определяемым в каждом конкретном случае, относятся:

• установление основных закономерностей процессов самоочищения;

• определение влияния накопленных в донных отложениях загрязняющих веществ на качество воды;

• составление балансов химических веществ участков водотоков;

• оценка выноса химических веществ через замыкающий створ рек;

• оценка выноса химических веществ с коллекторно-дренажными водами.

Для проведения мониторинга вод суши организуются:

• стационарная сеть пунктов наблюдений за естественным составом и загрязнением поверхностных вод;

• специализированная сеть пунктов для решения научно-исследовательских задач;

• временная экспедиционная сеть пунктов.

В основе организации и проведения наблюдений за качеством поверхностных вод лежат следующие принципы: комплексность и систематичность наблюдений, согласованность сроков их проведения с характерными гидрологическими ситуациями, определение показателей качества воды едиными методами. Соблюдение этих принципов достигается установлением программ контроля (по физическим, химическим, гидробиологическим и гидрологическим показателям) и периодичности проведения контроля, выполнением анализа проб воды по единым или обеспечивающим требуемую точность методикам.

Сеть *гидрохимических* наблюдений должна охватывать:

• по возможности все водные объекты, расположенные на территории изучаемого бассейна;

• всю длину водотока с определением влияния наиболее крупных его притоков и сброса сточных вод в него;

• всю акваторию водоема с определением влияния на него наиболее крупных притоков и сброса в него сточных вод;

- все фазы гидрологического режима (весеннее половодье, летнюю межень, летние и осенние дождевые паводки, ледостав, зимнюю межень);
- различные по водности годы (многоводные, средние по водности и маловодные);
- суточные изменения химического состава воды;
- катастрофические сбросы сточных вод в водные объекты.

3.2.1. Установление местоположения створов в пунктах наблюдений

Под **пунктом наблюдений** следует понимать место на водоеме или водотоке, в котором производят комплекс работ для получения данных о составе и свойствах воды.

Пункты наблюдений организуют в первую очередь на водоемах и водотоках, имеющих большое народнохозяйственное значение, а также подверженных значительному загрязнению промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами. На не загрязненных сточными водами водоемах и водотоках или их участках создаются пункты для фоновых наблюдений.

Пункты наблюдений организуют на водоемах и водотоках в районах:

- расположения городов и крупных поселков, сточные воды которых сбрасываются в водоемы и водотоки;
- сброса сточных вод отдельно стоящими крупными промышленными предприятиями, территориально-производственными комплексами, организованного сброса сельскохозяйственных сточных вод;
- мест нереста и зимовья ценных и особо ценных видов промысловых организмов;
- предплотинных участков рек, являющихся важными для рыбного хозяйства;
- пересечения реками государственных границ;
- замыкающих створов больших и средних рек;
- устьев загрязненных притоков больших водоемов и водотоков.

Для изучения природных процессов и определения фонового состояния воды водоемов и водотоков пункты наблюдений создают также на не подверженных прямому антропогенному воздействию участках, в том числе на водоемах и водотоках, расположенных на территориях заповедников и национальных парков и являющихся уникальными природными образованиями.

В пунктах наблюдений организуют один или несколько створов. Под **створом** понимают условное поперечное сечение водоема или водотока, в котором производится комплекс работ для получения данных о качестве воды. Местоположение створов устанавливают с учетом гидрометеорологических и морфологических особенностей водного объекта, расположения источников загрязнения, количества, состава и свойств сбрасываемых сточных вод, интересов водопользователей и водопотребителей.

Один створ устанавливают ***на водотоках*** при отсутствии организованного сброса сточных вод в устьях загрязненных притоков, на незагрязненных участках водотоков, на предплотинных участках рек, на замыкающих участках рек, в местах пересечения государственной границы.

При наличии организованного сброса сточных вод устанавливают на водотоках *два створа и более*. Один из них располагают выше источника загрязнения (вне влияния рассматриваемых сточных вод), другие – ниже источника (или группы источников) загрязнения, в месте полного смешения. Химический состав воды в пробе, отобранной в створе выше источника загрязнения, характеризует фоновые показатели качества воды водотока в данном пункте. Сравнение фоновых показателей с показателями качества воды в пробе, отобранной ниже источника загрязнения, позволяет судить о характере и степени загрязненности воды под влиянием источников загрязнения данного пункта. Изменение химического состава воды в пробах, отобранных в первом после сброса сточных вод створе и в расположенных ниже створах, дает возможность оценить самоочищающую способность водотока.

Верхний (первый) фоновый створ устанавливают в 1 км выше первого источника загрязнения. Выбор створов ниже источника (или группы источников) загрязнения осуществляют с учетом комплекса условий, влияющих на характер распространения загрязняющих веществ в водотоке. Необходимо, чтобы нижний створ характеризовал состав воды в целом по сечению, т.е. был расположен в месте достаточно полного (не менее 80 %) смешения сточных вод с водой водотока.

На реках, где створ полного смешения находится далеко от источников загрязнения, процесс трансформации части загрязняющих веществ может завершиться до створа полного смешения и их влияние на физические свойства и химический состав воды в этом створе может быть не обнаружено. В этом случае створ устанавливают, исходя из интересов народного хозяйства, на ближайшем участке водопользования. На реках, используемых для нужд рыбного хозяйства, такой створ устанавливают не далее 0,5 км от места сброса сточных вод.

При наличии группы источников загрязнения верхний (фоновый) створ располагают выше первого источника, нижний – ниже последне-

го. Исходя из интересов народного хозяйства, между створами выше и ниже источников загрязнения могут быть установлены дополнительные створы, которые должны характеризовать влияние отдельных источников загрязнения.

Для наблюдений по водоему в целом с учетом геоморфологии береговой линии и других факторов устанавливают не менее трех створов, по возможности равномерно распределенных по акватории. При контроле на отдельных загрязненных участках водоемов створы устанавливают с учетом условий водообмена водоемов.

На водоемах с интенсивным водообменом (коэффициент водообмена более 5 раз в год) расположение створов аналогично расположению их на водотоках: один створ устанавливают в 1 км выше источника загрязнения, вне зоны его влияния, остальные створы (не менее двух) располагают ниже источника загрязнения на расстоянии 0,5 км от места сброса сточных вод и непосредственно за границей зоны загрязнения.

На водоемах с умеренным (от 0,1 до 5 раз в год) и замедленным (до 0,1 раза в год) водообменом один створ устанавливают вне зоны влияния источника или группы источников загрязнения, второй створ совмещают с местом сброса сточных вод, остальные створы (не менее двух) располагают параллельно второму по обе его стороны на расстоянии 0,5 км от места сброса сточных вод и непосредственно за границей загрязненной зоны).

Количество вертикалей в створе на водоеме определяется шириной зоны загрязненности: первую вертикаль располагают на расстоянии не далее 0,5 км от места сброса сточных вод или от берега, последнюю – непосредственно за границей зоны загрязнения.

Количество вертикалей в створе на водотоке определяется условиями смешения речных вод со сточными водами или водами притоков: при неоднородности химического состава в створе устанавливают не менее трех вертикалей (на стержне и на расстоянии 3–5 м от берегов), при однородности химического состава – одну вертикаль (на стержне реки).

Количество горизонтов на вертикали определяется глубиной водоема или водотока в месте измерения: при глубине до 5 м устанавливается один горизонт (у поверхности – в 0,2–0,3 м от поверхности воды летом и у нижней поверхности льда зимой), при глубине от 5 до 10 м – два (у поверхности и в 0,5 м от дна), а при глубине более 10 м – три (дополнительно промежуточный, расположенный на половине глубины).

3.2.2. Программы наблюдений за качеством воды

Все пункты наблюдений за качеством воды водоемов и водотоков делят на 4 категории, определяемые частотой и детальностью программ

наблюдений. Назначение и расположение пунктов контроля определяются правилами наблюдений за качеством воды водоемов и водотоков.

Пункты первой категории располагают на средних и больших водоемах и водотоках, имеющих важное народнохозяйственное значение:

- в районах городов с населением свыше 1 млн. жителей;
- в местах нереста и зимовья особо ценных видов промысловых рыб;
- в районах повторяющихся аварийных сбросов загрязняющих веществ;
- в районах организованного сброса сточных вод, в результате которых наблюдается высокая загрязненность воды.

Пункты второй категории устраивают на водоемах и водотоках в пределах следующих участков:

- в районах городов с населением от 0,5 до 1 млн. жителей;
- в местах нереста и зимовья ценных видов промысловых рыб (организмов);
- на важных для рыбного хозяйства предплотинных участках рек;
- в местах организованного сброса дренажных сточных вод с орошаемых территорий и промышленных сточных вод;
- при пересечении реками государственной границы;
- в районах со средней загрязненностью воды.

Пункты третьей категории располагают на водоемах и водотоках:

- в районах городов с населением менее 0,5 млн. жителей;
- на замыкающих участках больших и средних рек;
- в устьях загрязненных притоков больших рек и водоемов;
- в районах организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается низкая загрязненность воды.

Пункты четвертой категории устанавливают:

- на незагрязненных участках водоемов и водотоков;
- на водоемах и водотоках, расположенных на территориях государственных заповедников и национальных парков.

Наблюдения за качеством воды ведут по определенным видам программ, которые выбирают в зависимости от категории пункта контроля. Периодичность проведения контроля по гидробиологическим и гидрохимическим показателям устанавливают в соответствии с категорией пункта наблюдений. При выборе программы контроля учитывают целевое использование водоема или водотока, состав сбрасываемых сточных вод, требования потребителей информации.

Параметры, определение которых предусмотрено обязательной программой наблюдений за качеством поверхностных вод по гидрохимическим и гидрологическим показателям, приведены в табл. 28.

Таблица 28

Обязательная программа наблюдений

Параметры	Единицы измерения
Расход воды (на водотоках)	$м^3/с$
Скорость течения воды (на водотоках)	м/с
Уровень воды (на водоемах)	м
Визуальные наблюдения	–
Температура	С
Цветность	градусы
Прозрачность	см
Запах	баллы
Кислород	$мг/дм^3$
Диоксид углерода	$мг/дм^3$
Взвешенные вещества	$мг/дм^3$
Водородный показатель (pH)	–
Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)	мВ
Хлориды **(Cl^-)**	$мг/дм^3$
Сульфаты **(SO_4^{2-})**	$мг/дм^3$
Гидрокарбонаты **(HCO_3^-)**	$мг/дм^3$
Кальций **(Ca^{2+})**	$мг/дм^3$
Магний **(Mg^{2+})**	$мг/дм^3$
Натрий **(Na^+)**	$мг/дм^3$
Калий **(K^+)**	$мг/дм^3$
Сумма ионов	$мг/дм^3$
Аммонийный азот **(NH_4^+)**	$мг/дм^3$
Нитритный азот **(NO_2^-)**	$мг/дм^3$
Нитратный азот **(NO_3^-)**	$мг/дм^3$
Минеральный фосфор **(PO_4^{3-})**	$мг/дм^3$
Железо общее	$мг/дм^3$
Кремний	$мг/дм^3$
$БПК_5$	$мг /дм^3$
ХПК	$мг /дм^3$
Концентрации широко распространенных загрязняющих веществ	
Нефтепродукты	$мг/дм^3$
СПАВ	$мг/дм^3$
Фенолы (летучие)	$мг/дм^3$
Пестициды	$мг/дм^3$
Тяжелые металлы	$мг/дм^3$

Наблюдения по обязательной программе на водотоках осуществляют, как правило, 7 раз в год в основные фазы водного режима: во время половодья – на подъеме, пике и спаде; во время летней межени – при наименьшем расходе и при прохождении дождевого паводка; осенью – перед ледоставом; во время зимней межени.

В водоемах качество воды исследуют при следующих гидрологических ситуациях: зимой при наиболее низком уровне и наибольшей толщине льда; в начале весеннего наполнения водоема; в период максимального наполнения; в летне-осенний период при наиболее низком уровне воды.

Сокращенную программу наблюдений за качеством поверхностных вод по гидрологическим и гидрохимическим показателям подразделяют на три вида:

- Первая программа предусматривает определение расхода воды (на водотоках), уровня воды (на водоемах), температуры, концентрации растворенного кислорода, удельной электропроводности, визуальные наблюдения.
- Вторая программа предусматривает определение расхода воды (на водотоках), уровня воды (на водоемах), температуры, pH, удельной электропроводности, концентрации растворенного кислорода, концентрации взвешенных веществ, ХПК, $БПК_5$, концентрации 2–3 загрязняющих веществ, основных для воды в данном пункте контроля, визуальные наблюдения.
- Третья программа предусматривает определение расхода воды, скорости течения (на водотоках), уровня воды (на водоемах), температуры, pH, концентрации взвешенных веществ, концентрации растворенного кислорода, $БПК_5$, концентрации всех загрязняющих воду в данном пункте контроля веществ, визуальные наблюдения.

Гидрохимические показатели качества природных вод в пунктах контроля сопоставляют с установленными нормами качества воды.

Программы и периодичность наблюдений по гидрохимическим показателям для пунктов различных категорий приведены в табл. 29.

Таблица 29

Программы и периодичность наблюдений для пунктов различных категорий

Периодичность проведения контроля	Категория пунктов наблюдений			
	I	II	III	IV
Ежедневно	Сокращенная программа 1	Визуальные наблюдения	–	–
Ежедекадно	Сокращенная программа 2	Сокращенная программа 1	–	–
Ежемесячно	Сокращенная программа 3			–
В основные фазы водного режима	Обязательная программа			

Внедрение в систему наблюдений за качеством воды гидробиологических методов позволяет выяснить состав и структуру сообществ гидробионтов. Полная программа наблюдений за качеством поверхностных вод по гидробиологическим показателям предусматривает:

- исследование *фитопланктона* – общей численности клеток, числа видов, общей биомассы, численности основных групп, биомассы основных групп, числа видов в группе, массовых видов и видов-индикаторов сапробности;
- исследование *зоопланктона* – общих численности организмов, числа видов, общей биомассы, численности основных групп, биомассы основных групп, числа видов в группе, массовых видов и видов-индикаторов сапробности;
- исследование *зообентоса* – общих численности, биомассы, числа видов; числа групп по стандартной разработке, видов в группе, основных групп; биомассы основных групп, массовых видов и видов-индикаторов сапробности;
- исследование *перифитона* – общего числа видов, массовых видов, частоты встречаемости, сапробности;
- определение *микробиологических показателей* – общего числа бактерий, числа сапрофитных бактерий, их соотношения;
- изучение *фотосинтеза* фитопланктона и *деструкции* органического вещества (интенсивность фотосинтеза, деструкция органического вещества), определение отношения интенсивности фотосинтеза к деструкции органического вещества, содержания хлорофилла;
- исследование *макрофитов* – проективного покрытия опытной площадки, характера распространения растительности, общего числа видов, преобладающих видов (наименования, проективного покрытия, фенофазы, аномальных признаков);
- определение *токсикологических показателей* – биотестирование острой и хронической токсичности на дафниях магна; биотестирование на водорослях.

Сокращенная программа наблюдений за качеством поверхностных вод по гидробиологическим показателям предусматривает исследование:

- *фитопланктона* – общей численности клеток, общего числа видов, массовых видов и видов-индикаторов сапробности;
- *зоопланктона* – общей численности организмов, общего числа видов, массовых видов и видов-индикаторов сапробности;
- *зообентоса* – общей численности групп по стандартной разработке, числа видов в группе, числа основных групп, массовых видов и видов-индикаторов сапробности;

- *перифитона* – общего числа видов, массовых видов, сапробности, частоты встречаемости.

Программы и периодичность наблюдений по гидробиологическим показателям для станций различных категорий приведены в табл. 30.

Таблица 30

Периодичность проведения наблюдений по гидробиологическим показателям и виды программ

Периодичность проведения наблюдений	Категория пунктов наблюдений			
	I	II	III	IV
Ежемесячно	Сокращенная программа	Сокращенная программа	Сокращенная программа (контроль в вегетационный период)	-
Ежеквартально	Полная программа			

3.3. Общественный экологический мониторинг

Общественный экологический мониторинг – мониторинг, проводимый научными организациями вне рамок ГСНК. Эффективность общественного экологического мониторинга решающим образом зависит от правильной его организации. Можно годами вести мониторинг в регионе – и не получить значимых результатов. В то же время, предварительное изучение ситуации, анализ возможных воздействий позволяют с помощью нескольких измерений выявить проблему, на которую не обращают внимания официально уполномоченные организации. Общая последовательность разработки и осуществления схемы мониторинга представлена на рис. 4.

Цели и задачи. Перед тем, как предпринимать какие-либо шаги, следует сформулировать долгосрочные цели и промежуточные задачи. При этом необходимо, чтобы поставленные вами цели были конкретными, достижимыми и поддавались проверке – это существенно для контроля выполнения программы мониторинга и внесения в нее коррективов. Основная цель всякой программы мониторинга – информационная. Результатом ее должно быть получение информации, устранение той или иной неопределенности или, напротив, выявление недостатка информации. Общественный мониторинг ориентирован, как правило, на конкретные проблемы местного населения и тесно связан с контролем – принятием мер на основе полученной информации.

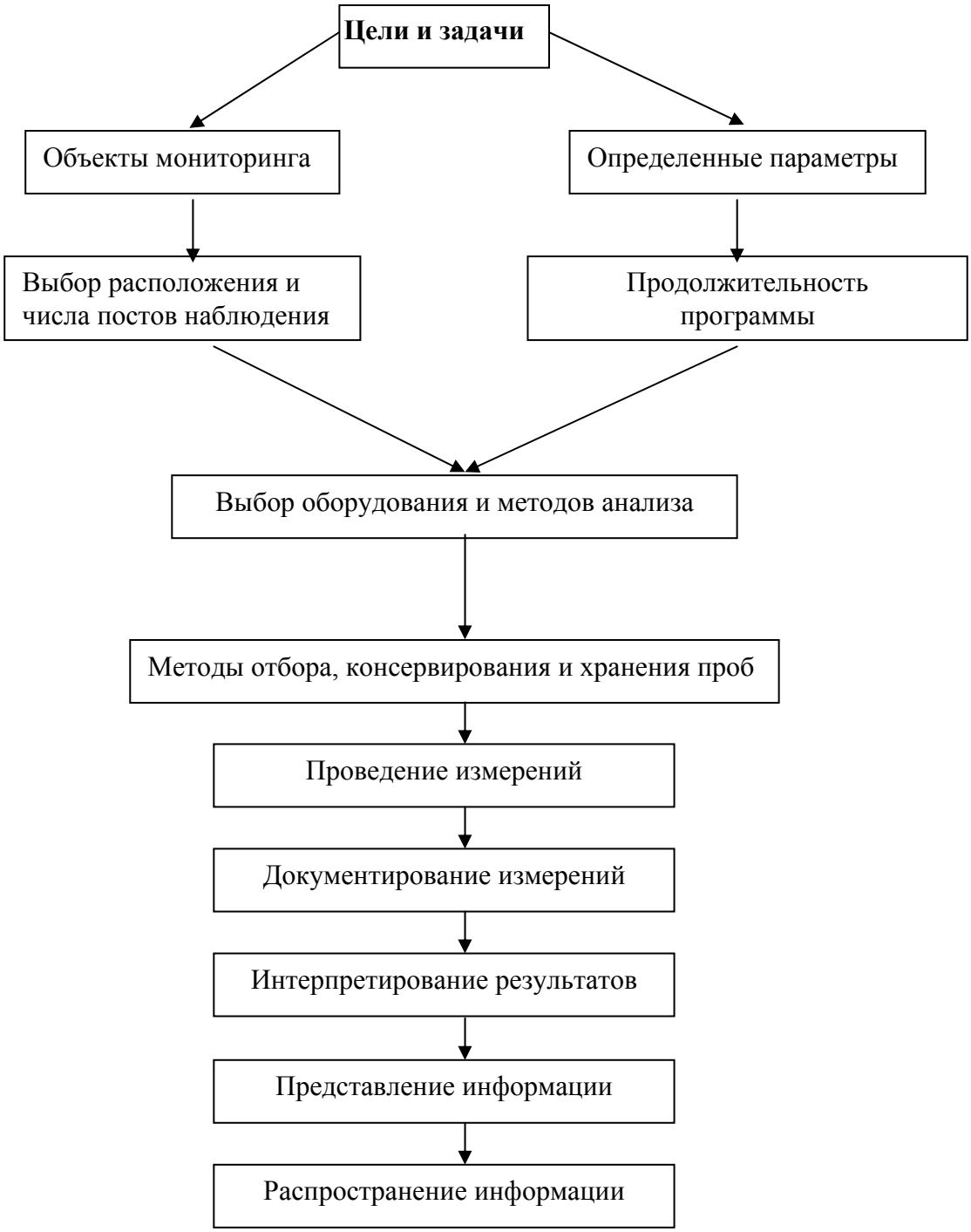


Рис. 4. Основные компоненты системы мониторинга

Таким образом, цель программы общественного мониторинга может быть направлена:

– на получение информации, связанной с конкретной проблемой;

– предоставление информации для различных типов аудиторий (заинтересованной общественности, администрации предприятия, государственных органов) и ее распространение;

– принятие мер, ориентированных на улучшение ситуации, или подготовка соответствующих решений.

Под задачами мы понимаем конкретные действия или этапы на пути достижения цели. В любом случае, задачи подчинены целям. В рамках грамотно составленной программы не может быть задач, выходящих за пределы цели, не имеющих к ней отношения.

Выбор приоритетов: объекты наблюдения и определяемые параметры. Инстинктивно возникающее желание измерить все и во всем может привести любое исследование в тупик. Поэтому на основе поставленной цели следует определить приоритеты – объекты мониторинга и определяемые параметры. Например, если цель программы связана с состоянием реки, то выбор объекта может выглядеть как определение предприятия или конкретного стока, на котором будут сконцентрированы усилия по мониторингу. Как правило, сначала на основе поставленных целей и задач выбираются объекты мониторинга, а затем – определяемые параметры. Однако возможен и обратный порядок, особенно если заранее известно, что проблема связана с определенным веществом (например, загрязнение нефтепродуктами).

Для того, чтобы ваша работа была эффективной, внимательно проанализируйте ситуацию *до того как*, вы приступите к измерениям и определите приоритетные объекты и параметры, которые необходимо исследовать. Нет необходимости постоянно изучать содержание в воде компонентов, которые не принадлежат к локальным или региональным антропогенным (вызванных деятельностью человека) или природным (например, связанным с аномалиями типов фторных или иодных) приоритетным загрязняющим веществам, а также продуктам их трансформации в окружающей среде.

Предварительный анализ ситуации. Перед формированием долгосрочной программы мониторинга целесообразно провести рекогносцировочные (предварительные) исследования. На этом этапе важным является сбор всей уже имеющейся информации по проблеме (включая и ту, которую можно использовать, и ее решение – например, правовое регулирование проблем такого рода, экономические интересы и т.п.) и ее анализ. Одним из эффективных приемов выбора приоритетов является картирование источников воздействия и составление их предварительного описания по литературным сведениям. Эта информация послужит основой для интерпретации результатов измерений. Отсутствие какой-либо связи между типом загрязнения и характером возможных источников может служить признаком регионального переноса, специфических свойств подземного водного горизонта или, что особенно важно, наличие неустановленных источников загрязнения.

Для водных объектов удобно устанавливать так называемые маркерные характеристики, позволяющие составить представление об общем характере загрязнения, не осуществляя полной программы измере-

ний, которые представлены в табл. 31. Как видно, многие характеристики, в том числе и маркерные, повторяются в различных графах таблицы, эта неопределенность может быть устранена с помощью картирования, к которому полезно прибегать в любой ситуации. Однако, например, то утверждение, что избыточное содержание ионов аммония служит показателем бытового и сельскохозяйственного загрязнения, справедливо в подавляющем числе случаев. Проверкой может стать определение содержания общего фосфора и других типичных для хозяйственно-бытовых и сельскохозяйственных источников воздействия.

Заметное повышение минерализации поверхностных вод является признаком притока чуждого раствора. Хотя таковым может быть и сброс более минерализованных, но не требующих очистки подземных вод, использованных, например, в системе охлаждения.

Таблица 31

Маркерные характеристики для различных типов загрязнения

Воздействие	Параметры
Сельское хозяйство (коллекторно-дренажные воды	Коли-титр, $БПК_5$, растворенный кислород, взвешенные вещества, мутность, цветность, pH, минерализация, жесткость, сульфаты, хлориды, аммоний, нитраты, нитриты, фосфаты, сумма органических соединений по ХПК, в случае применения металлсодержащих пестицидов – тяжелые металлы
Сельское хозяйство (животноводство)	Температура, коли-титр, $БПК_5$, растворенный кислород, взвешенные вещества, мутность, цветность, pH, минерализация, хлориды, формы азота (прежде всего аммоний), общий фосфор, сумма органических соединений по ХПК
Коммунальное хозяйство	Температура, коли-титр, $БПК_5$, растворенный кислород, взвешенные вещества, мутность, цветность, pH, минерализация, хлориды, аммоний, общий фосфор и полифосфаты, сумма органических соединений по ХПК
Транспортные предприятия и транспорт	Взвешенные вещества, растворенный кислород, мутность, pH, минерализация, жесткость, нефтепродукты (пленка), сумма органических соединений по ХПК, тяжелые металлы
Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности	pH, минерализация, сумма органических соединений по ХПК, хлорорганические соединения (в некоторых случаях – остаточный хлор, который может быть использован в качестве маркера), фенолы, лигнины
Предприятия, имеющие гальванические производства	pH, минерализация, тяжелые металлы, нефтепродукты

Если вы исследуете влияние загрязнения на состояние водных экосистем, важным является учет температурного режима, его изменение

как за счет естественных, так и за счет антропогенных факторов (например, сброс нагретых вод электростанций в водные объекты). При повышении температуры у рыб возрастает потребность в пище, утрачивается способность к воспроизводству, снижается активность, возрастает токсичность некоторых пестицидов для рыб, ускоряется накопление метил-ртути, в воде снижается содержание растворенного кислорода. Нагрев вод ускоряет процесс эвтрофикации водоемов.

Важной характеристикой водных экосистем являются также донные отложения. Аккумулируя тяжелые металлы, радионуклиды и высокотоксичные органические вещества, донные отложения, с одной стороны, способствуют самоочищению водных сред, а с другой – представляют собой постоянный источник вторичного загрязнения водоемов. Донные отложения – перспективный объект анализа, отражающий многолетнюю картину загрязнения, особенно в малопроточных водоемах.

Расположение постов наблюдений. Когда выбраны контролируемые параметры, необходимо определить число и расположение мест проб отбора (наблюдения) и временного режима отбора проб (проведения наблюдений). При этом необходимо избегать поспешных выводов, которые могут оказаться ошибочными. Например, если вы хотите проверить, насколько сточные воды предприятия загрязняют реку, необходимо выбрать точки отбора проб выше и ниже по течению места их сброса. Может оказаться, что вода в реке уже сильно загрязнена интересующим вас веществом, а вклад предприятия весьма незначителен.

Следует отметить, что при планировании мониторинга сбросов из известных или потенциальных источников важно учесть флуктуации во времени поступления загрязняющих веществ. Необходимо удостовериться, что система наблюдения зафиксирует эти флуктуации.

После определения мест отбора (наблюдений) наступает стадия проведения измерений и наблюдений, включающая полевые операции (измерения, проводимые на месте, пробоотбор, обработка и консервирование проб, идентификация и доставка в лабораторию) и лабораторные измерения / наблюдения (измерение концентраций загрязняющих веществ, использование биотестов в лабораторных условиях и т.д.). Лабораторные анализы и полевые измерения должны проводиться по стандартным методикам и рекомендациям. Контроль качества данных может осуществляться с применением статистических методов, выполнением анализа шифрованных проб и т.д.

Обратная связь. В ходе мониторинга должен быть обязательно реализован механизм обратной связи, который позволит скорректировать программу, выявить ее слабые места. Так, с учетом конкретных методов и оборудования, интерпретации результатов первых измерений могут быть пересмотрены приоритеты программы. По истечении неко-

торого времени накапливается материал и для повторной оценки целей программы. При этом обязательным условием эффективной работы механизма обратной связи является контроль качества данных и их корректная и грамотная интерпретация. Для конкретных целей или выявления значимости наблюдаемых изменений может оказаться полезным привлечение экспертов со стороны. На этой же стадии большое внимание следует уделить способам обработки и хранения первичной информации.

Завершающей стадией является распространение информации, полученной на основе выполненной программы контроля, и выработка рекомендаций для всех заинтересованных групп и организаций.

В целом программа должна быть научно обоснованной, достаточно гибкой, допускать пересмотр задач и подходов на основе получаемых результатов, давать значимые результаты, несущие осмысленную информацию, которую можно интерпретировать, быть экономичной, полностью управляемой и контролируемой с точки зрения материальных и временных ограничений.

Выбор оборудования и методов анализа. Выбор методов и средств измерений параметров источников воздействия и факторов окружающей среды зависит не только от того, за каким компонентом или параметром вы намерены вести наблюдение, но и от задач вашей программы в целом. Например, не всегда необходимо привлечение инструментальных методов определения загрязняющих веществ – существуют достаточно простые и информативные приемы, не требующие сложного оборудования и высокой профессиональной подготовки: визуальные методы, некоторые способы биоиндикации и т.п. Если вы твердо уверены в том, что для решения поставленной задачи необходимы именно инструментальные методы, следует иметь в виду, что их выбор определяется многими соображениями, включая пригодность методики, доступность необходимого оборудования, стоимость анализа, чувствительность и необходимую продолжительность измерений и отбора и мешающее влияние возможных факторов на ход анализа. Если вы намерены обсуждать ожидаемые результаты с официальными лицами и приводить их в отчетах в сравнении с материалами государственных служб, применяемые вами средства и методы должны быть аттестованы и введены в действие нормативными документами. Методики измерений должны быть утверждены и допущены к применению Госстандартом РФ, а также министерствами и ведомствами (Госсанэпидемслужбой, Росгидрометом) [41, 43, 46].

При использовании других ведомственных методик следует уточнить, являются ли рекомендованные способы проведения измерений пригодными для технологического контроля (например, в химиче-

ской или пищевой промышленности) или для оценки качества природных средств. Выполнение аналитических измерений по неаттестованным методикам может поставить под сомнение полученные вами измерения.

Точность измерений – характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю погрешностей их результатов. Высокая точность измерений соответствует малым составляющим погрешностей всех видов как случайных, так и систематических.

Погрешность измерения – характеристика результата измерения, представляющая собой отклонение найденного значения величины от ее истинного значения. Различают абсолютную погрешность измерений, выраженную в единицах измеряемой величины и относительную погрешность измерений, представляющую собой отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины – в долях единицы, процентах и т.д.

Важно четко разграничивать значения терминов **предел обнаружения** и **чувствительность.** Предел обнаружения – это наименьшее содержание исследуемого компонента, при котором при данной методике можно обнаружить его присутствие с заданной погрешностью. Термин чувствительность характеризует минимальное изменение в содержании вещества, которое прибор или методика способны уловить. При измерении концентраций, близких к пределу обнаружения метода, получают очень большие погрешности определения содержания загрязняющих веществ. Рекомендуемое оборудование для проведения рекогносцировочных исследований качества поверхностных вод представлено в табл. 32.

Таблица 32

Оборудование, пригодное для рекогносцировочных исследований

Тип прибора	Возможные области применения
Кондуктомер или прибор для измерения сопротивления водных растворов	Оценка минерализации воды, локализация источников сбросов электролитов (солей, щелочей, кислот)
pH-метр, иономер	Определение водородного показателя pH при использовании ионоселективных электродов, определение присутствия нитратов, хлоридов и других ионов
Фотоэлектроколориметр	Измерения многих параметров, основанные на применении цветных реакций. При соответствующей подготовке проб используется для анализа состава воздуха, воды, почвы
Газовый хроматограф (в том числе переносной)	Определение органических примесей в составе атмосферного воздуха и воды

Сложность составов природной среды служит причиной того, что помехи, возникающие при измерении концентрации одного вещества при наличии других веществ могут приводить к серьезным ошибкам. В большинстве стандартных методов учтены возможные проблемы и приведены способы их устранения [23].

Анализ полученных результатов. Документирование результатов – важная составляющая общественного экологического мониторинга. Документировать необходимо все стадии работы, начиная с отбора проб. Особое внимание этому следует уделять, если вы намерены добиваться принятия каких-либо административных решений на основе ваших результатов.

Отбор проб обычно оформляется протоколом, который подписывают все его участники. Форма протокола может быть разработана вашей организацией или заимствована у государственных служб. Если вы разрабатываете собственную форму, подойдите к этому очень тщательно, из нее не должны исчезнуть детали, которые могут оказаться существенными при интерпретации результатов.

Протокол отбора проб должен составляться непосредственно в момент пробоотбора. В конфликтных случаях, особенно при обращении в суд, протокол, составленный «задним числом», может стать достаточным основанием для признания результатов недействительными.

Результаты лабораторных исследований должны быть записаны в лабораторный журнал. Все первичные результаты (протоколы, рабочие журналы и прочая документация) должны сохраняться в течение всего времени, пока вы оперируете полученными результатами.

Если вы убеждены в том, что полученный цифровой материал достоверен и надежен, отражает реальное состояние исследуемого объекта в момент проведения наблюдений, необходимо представить его в виде таблицы.

Целесообразно включить в таблицу все полученные результаты, рассчитанные средние величины и отклонения от них, а также дополнительную информацию, необходимую для корректной интерпретации результатов. Это, например, информация о действующих стандартах, фоновом или реперном значении определяемого параметра, характерный интервал значений параметра по результатам прошлых измерений, необходимые примечания. В тех случаях, когда определение исследуемой величины проводят независимо различными методами, следует ввести в таблицу информацию об альтернативных методиках.

Корректно оформленные таблицы результатов не менее важны, чем протоколы пробоотбора и описания источников воздействия, выступающих в качестве причин загрязнения окружающей среды.

Интерпретация результатов: типичные ошибки и пути их преодоления. Интерпретация и представление полученных результатов в значительной мере определяют возможности использования данных для принятия экологически значимых решений – таких, как отказ от одного из видов водопотребления или водопользования, требования пересмотра границы санитарно-защитной зоны предприятия и др.

К сожалению, очень часто под интерпретацией понимают сравнение полученных данных, выраженных в количественной форме, с соответствующими значениями ПДК или другими нормативными показателями. В итоге получают те же цифры, выраженные в других единицах (например, в единицах ПДК), что не создает никакой дополнительной информации. Соответственно такая процедура не может считаться квалифицированной интерпретацией и, в лучшем случае, представляет собой лишь первый ее этап.

Интерпретация результатов наблюдений и лабораторных исследований – это анализ данных, целью которого является получение как можно большего объема информации о процессах, к которым данные имеют или могут иметь отношение. В сущности, это поиск ответов на следующие вопросы:

– каковы причины полученных данных? При этом имеются в виду не только причины методического характера, но и каков источник зафиксированного загрязнения – предприятие, дачный поселок, естественный процесс? Что можно сказать о производственном процессе на основе анализа сточных вод предприятия?

– соответствуют ли полученные результаты тому, что вы ожидали? Если да (нет), то почему? Невнимание к этому вопросу способно привести к обнародованию «сенсационных данных», которые не подтвердятся впоследствии;

– каковы следствия наблюдаемых явлений? Если речь идет не о прогнозе (особенно в случае общественных организаций), должен быть поставлен вопрос о том, что практически означает полученный результат – с точки зрения здоровья населения, состояния экосистемы и т.п.

Лишь правильно ответив на все три вопроса, вы можете быть уверены в том, что отнеслись к интерпретации результатов анализа должным образом.

Говоря об интерпретации полученных результатов, мы имеем в виду некоторую аналогию тому виду деятельности, который в государственной системе мониторинга определен как «Оценка фактического состояния». Задача прогнозирования в общем случае предполагает формирование значительного массива многолетних данных, использование различных математических моделей. В структуре общественного эколо-

гического мониторинга прогноз состояния экологических систем – задача трудноосуществимая.

Однако некоторые элементы прогнозирования могут быть использованы при интерпретации полученных результатов. В 1996 – 1997 годах водность большинства рек, озер, водохранилищ Центральной России была значительно ниже, чем в 1995 году. Более того, сток многих рек был ниже среднего многолетнего уровня. Известно, что эвтрофикация малопроточных водохранилищ обусловлена увеличением притока биогенных веществ (прежде всего, соединений фосфора и азота) с водосбора. В 1994-1995 годах в ходе общественных наблюдений за режимом небольшого водохранилища было установлено, что большая часть биогенных элементов поступает с недоочищенными хозяйственно-бытовыми водами и поверхностным стоком с приусадебных участков. В июле-августе в водохранилище бурно развивались сине-зеленые (в том числе, и токсичные) водоросли. Даже при общем падении уровня производства в районе (и в водосборе водохранилища) поступление соединений фосфора и азота от описанных источников не может уменьшиться значительно. То есть при более или менее постоянном притоке массы фосфора и азота и упавшем объеме водного объекта можно ожидать возрастания концентраций биогенных элементов. Поэтому после непродолжительного половодья 1996 года, когда вода спала и стало очевидным падение уровня водохранилища, можно было, не дожидаясь прогрева водных масс и появления колоний сине-зеленых водорослей, прогнозировать неблагоприятный режим и обсуждать превентивные (предотвращающие вспышку желудочно-кишечных и кожных заболеваний) меры с врачами городской СЭС.

Научно-технический отчет. Наиболее полная и подробная информация, естественно, должна содержаться в научно-техническом отчете. Цель отчета – подробно изложить весь процесс исследования, документировать все детали, полностью отразить ваши рассуждения, интерпретацию результатов, выводы и рекомендации. Научно-технический отчет обычно ориентирован на довольно узкий круг специалистов. Этот документ должен быть написан в сухом, неэмоциональном стиле. Следует, однако, иметь в виду, что в настоящее время существует тенденция к упрощению языка научно-технических работ. Отчет, написанный тяжелым языком, перегруженный специальными терминами, не всегда свидетельствует о сложности тематики. Часто это – признак неумения автора ясно излагать материал.

Хорошо написанный отчет об исследованиях, проведенных в области окружающей среды, обычно имеет аннотацию, в которой излагаются основные результаты проведенных работ, выводы и рекомендации. Естественно, загруженность этого раздела специфической

терминологией существенно ниже, чем всего отчета в целом. Эта аннотация может послужить основой для информационных материалов, предназначенных для более широкого круга заинтересованных лиц.

Оформление результатов в виде строгого отчета – первый этап представления результатов, опускать который нельзя. Несмотря на очевидность этого правила, нередко общественные организации просто «забывают» представить полученные данные в виде отчета. В лучшем случае на свет появляются разрозненные протоколы отдельных исследований. Иногда оформление результатов ограничивается записями в лабораторных журналах (причем в черновом варианте). Такой подход недопустим. Ваш отчет – это *основной документ,* которым вы можете оперировать. От его качества решающим образом зависит возможность использования ваших результатов. Даже если вашей единственной целью является публикация результатов в местной газете, нельзя выносить на суд общественности результаты, не имеющие строгого документального подтверждения. Использование отдельных протоколов допустимо, если вы проводите разовые измерения, не претендуя на организацию продолжительной программы мониторинга. Причем даже в этом случае, помимо собственно протокола измерения, необходимо дать трактовку ваших результатов, предложить выводы и рекомендации. Если же вы проводите регулярные экологические исследования по программе общественного экологического мониторинга, вам необходимо регулярно оформлять ваши результаты наблюдений в виде отчетов.

Формат научного отчета хорошо известен любому исследователю. Тем не менее неоднократно случалось, что даже сильные и хорошо известные научные коллективы пренебрегали обязательными требованиями и представляли неаккуратно оформленные и плохо структурированные материалы. Использование таких материалов в качестве основы принятия решений оказывалось весьма затруднительным. Поэтому мы рискнем повторить хорошо известные истины и дать несколько советов по оформлению научно-технического отчета. Прежде всего грамотно составленный отчет должен отражать все этапы работы [33].

Отчет всегда начинается с формулировки цели и задач работы. Помните, что для читателя отчета ваша цель останется загадкой, если не изложить ее в явном виде. Четкие формулировки принесут пользу и вашей группе: многие работы по общественному экологическому мониторингу, к сожалению, отличаются отсутствием общей стратегии. Их качество могло бы серьезно повыситься, если бы группа в начале исследования задумалась о цели работы и постаралась поставить ее как можно более определенно. Другими словами, эта часть отчета должна отражать результаты предварительной работы, проделанной на стадии разработки программы мониторинга.

Затем должен следовать обзор доступных данных и анализ ситуации**.** Маловероятно, чтобы проблема, которую вы собираетесь поднять, никогда и никем не была исследована. Даже если вы исследуете новую для региона проблему, постарайтесь найти аналоги в отечественной и мировой практике. Изучая состояние окружающей среды вблизи хозяйственных объектов, следует провести как можно более полный анализ возможных воздействий.

В отчете обязательно должны быть описаны использованные методики (или дана ссылка на доступный литературный источник, содержащий их описание). Без этой информации оценить ваши результаты практически невозможно. Если в работе необходимы лабораторные исследования, которые вы не можете выполнить самостоятельно, и приходится обращаться в исследовательские лаборатории, обратите особое внимание на строгость оформления результатов. Ссылка на авторитет лаборатории, представившей некорректно оформленные результаты, будет звучать неубедительно и не будет содействовать достижению конечной цели – эффективному использованию вашей информации в формировании территориальной экологической политики.

Отчет должен содержать весь фактический материал (включая протоколы отбора проб и лабораторных испытаний). Для того, чтобы отчет был более «читабельным», лучше вынести первичную документацию в приложения, а в основной части представить результаты в виде сводных таблиц, более удобных для интерпретации. Подробная интерпретация результатов – также необходимая составляющая научного отчета.

И, наконец, особое внимание следует уделить выводам и рекомендациям. В современной практике подготовки отчетов этот раздел считается особенно важным и иногда составляет до трети объема всего отчета. К сожалению, в России в настоящее время выработке рекомендаций уделяется недостаточное внимание. Нередко научные коллективы, ведущие исследовательские работы, ограничиваются констатацией проблем. В отчете в сжатом виде излагаются результаты работы, дается общая оценка ситуации. Однако для того, чтобы ваши результаты использовались с возможно большей эффективностью и действительно оказали влияние на формирование территориальной экологической политики, необходимо предложить рекомендации по улучшению ситуации.

Вопросы к главе 3

1. Какая нагрузка на экосистему считается допустимой?
2. Что такое порог вредного воздействия?
3. Дать определение ПДК и ВДК. Какие еще характеристики загрязняющих веществ вы знаете?
4. Дать определение понятия «качество воды». Рассказать о критериях, на основе которых производится его оценка.

5. Указать виды водопользования на водных объектах.

6. Какие показатели вредности учитываются при установке ПДК для водных объектов всех видов водопользования?

7. Каким условиям должны удовлетворять рыбохозяйственные ПДК?

8. Какие задачи решаются в рамках Общегосударственной службы наблюдений и контроля (ОГСНК)?

9. Какие виды наблюдений осуществляются в рамках ОГСНК?

10. Дать определение пункта, створа и вертикали, организуемых на водных объектах; указать требования по их количеству и расположению.

11. Какие виды программ наблюдений по гидрохимическим и гидробиологическим показателям вы знаете и какова периодичность их проведения?

12. Цели и задачи общественного мониторинга.

13. Выбор приоритетов при проведении общественного мониторинга.

14. Основные требования к отчету по итогам проведения общественного мониторинга.

4. ОСОБЕННОСТИ КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКАХ ЦЧР

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕЧНОЙ СЕТИ

Черноземный Центр относительно беден поверхностными водами. Через его территорию не протекают многоводные реки, и здесь совсем отсутствуют крупные водораздельные озера, редки болота. Это край суходолов, маловодных верховий рек и прудов.

Отличительная черта рек Черноземного Центра – маловодие. Главная причина этого заключается, во-первых, в географическом положении региона и, во-вторых, в климатических особенностях. Со склонов расположенной здесь Среднерусской возвышенности берут начало многие притоки Дона и Днепра, которые по размерам невелики и неполноводны; при этом большая часть выпадающих атмосферных осадков испаряется, и на долю речного стока остается лишь 125-150 мм на северо-западе и 70-80 мм на юго-востоке. Кроме маловодия для рек Черноземного Центра, как и для рек других районов лесостепной и степной зон, характерно крайне неравномерное распределение стока по сезонам года. За короткое весеннее половодье они сбрасывают свыше 70 % годового стока, затем резко снижают свой уровень, и к середине лета, когда поля больше всего нуждаются в воде, многие реки совсем пересыхают. Так, на юго-востоке Воронежской области в бассейнах Битюга, Елани, Карачана ежегодно пересыхают реки с площадью водосбора до 250 км^2, а в наиболее засушливые годы – до 3000 км^2.

Реки Черноземного Центра отдают свои воды трем морям. Самая крупная река региона – Дон, водами которого орошается большая часть территории, впадает в Азовское море. Цна, орошающая северо-восток, относится к бассейну Каспийского моря. Сейм, Псел и Ворскла текут на юго-запад, в сторону Днепра и, следовательно, относятся к бассейну Черного моря.

На рис. 5 представлена схема речной сети Центрально-Черноземного региона с расположением пунктов мониторинга загрязнения поверхностных вод.

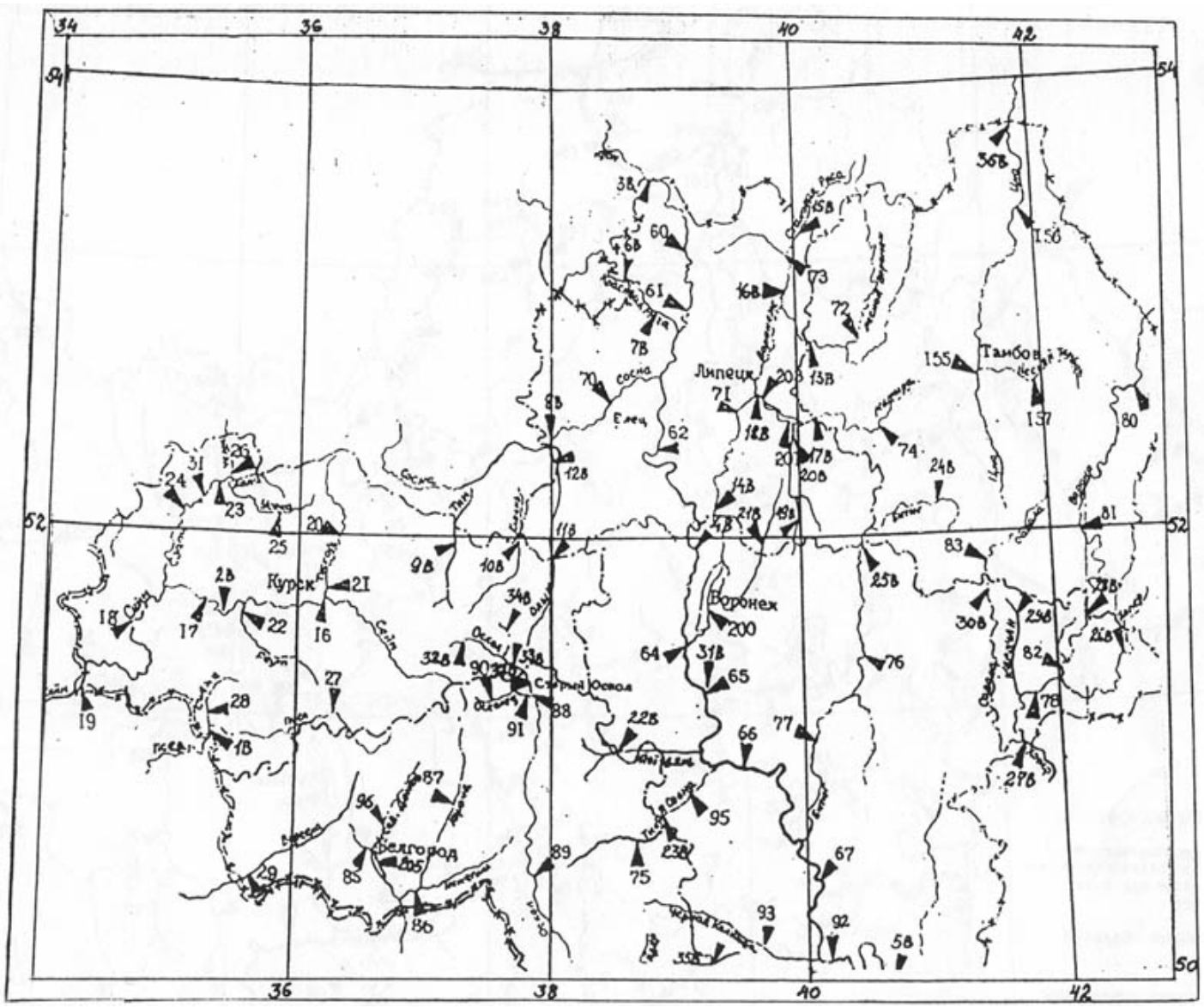


Рис. 5. Схема речной сети и расположение пунктов наблюдения за качеством вод в Центрально-Черноземном регионе (по материалам «Ежегодника качества поверхностных вод суши на территории деятельности УГМС ЦЧО за 2002 год»)

В условиях равнинного рельефа водораздел между реками различных бассейнов рисуется не в виде узкой линии, а как более или менее широкая полоса с замедленным поверхностным стоком. Истоки рек располагаются обычно в слабовыраженных водораздельных понижениях, которые еще в недавнем прошлом представляли собой типичные низинные болота или даже мелководные озера. В настоящее время большинство таких водораздельных понижений хорошо дренировано и от болот и озер сохранились одни мертвые, нерастущие торфяники, нередко перекрытые делювиальными наносами. По мере продвижения вниз слабо оформленное водораздельное понижение вскоре перерастает в широкую плоскодонную балку. На пологих склонах балки появляются первые задернованные ложки и ложбинки. Постоянного водотока здесь еще нет, и

расположенные по сухим верховьям рек населенные пункты пользуются водой из искусственных прудов. Еще ниже в днище балки появляются сначала топкие илистые места со стоячей, ржавой водой, а затем уже и родники. Здесь, у родников, и находятся настоящие истоки реки.

Сухие верховья рек – характерное явление для всего Черноземья. Исчезновение воды в истоках объясняется врезанием реки, усиливающим дренаж местности, что приводит к понижению уровня грунтовых вод.

Питание рек Черноземного центра происходит за счет атмосферных осадков и грунтовых вод. Из этих двух источников основным является питание атмосферными осадками (в том числе и талым снегом), составляющее 80-90 %; на долю грунтовых вод остается от 10 до 20 %.

Несмотря на тесную связь атмосферных осадков с питанием рек, уровень воды в реках и их расходы не обнаруживают прямой зависимости от годового хода атмосферных осадков. Летом, когда в июне и в июле выпадает максимум атмосферных осадков, реки, наоборот, мелеют и их уровень в это время значительно ниже весеннего.

Самые высокие уровни и наибольшие расходы воды в реках наблюдаются весной, когда за короткий срок талые снеговые воды в основной массе сбрасываются через балки в речные долины.

Половодье в реках Черноземного центра кратковременное и бурное. Такой характер половодья вызывается отсутствием лесов, вследствие чего снежный покров в открытой степи стаивает дружно, буквально на протяжении нескольких дней. Кроме того, известное влияние оказывает сильная расчлененность рельефа – обилие балок и оврагов, которые быстро сбрасывают талые воды в долины рек. В среднем на короткий период половодья приходится более 70 % общего годового стока.

После весеннего половодья уровень рек постепенно понижается. Летом атмосферные осадки впитываются почвой и тратятся на испарение, почти не достигая речных долин. Исключение составляют эпизодически выпадающие ливни, которые могут вызывать непродолжительные по времени и небольшие по высоте подъемы воды. Наинизший уровень воды наблюдается в начале осени, когда запасы грунтовых вод, питающих реки, начинают истощаться. Во второй половине осени понижение температуры воздуха вызывает снижение величины испарения, в связи с чем поверхностный сток увеличивается и уровень воды в реках несколько повышается. Повышение уровня продолжается и с наступлением ледостава, после чего зимой уровень воды вновь понижается.

Ледостав наступает в среднем в конце ноября или в начале декабря. На севере и на северо-востоке он начинается на несколько дней раньше, на юге и юго-западе района. Вскрываются реки в конце марта – начале апреля, в зависимости от широты. Средняя продолжительность ледостава – около 4 месяцев.

На питание рек оказывает большое влияние то, что осадки в Черноземном центре уменьшаются при движении с северо-запада на юго-восток, а величина испаряемости в том же направлении, наоборот, возрастает. В связи с этим поверхностный сток заметно уменьшается в направлении с северо-запада на юго-восток. Средний многолетний модуль стока на северо-западе составляет 4,5 – 5,5 л/с с 1 км^2 площади; на юго-востоке он снижается до 3,0–2,0 л/с с 1 км^2. Снижение поверхностного стока в степной юго-восточной равнинной части находит отражение в речной сети: она становится менее густой, а сами реки более маловодными.

Влияние рельефа на режим рек и поверхностный сток многообразно. Прежде всего равнинный рельеф обусловливает медленное, спокойное течение рек. Порогов, и тем более водопадов, реки Черноземного Центра не знают. Вместо порогов, на реках обычны перекаты – мели с быстрым течением. Образование перекатов очень часто связано с выносами балок и мелких притоков производящих большую разрушительную работу. При сходных климатических условиях, но при разной геоморфологической обстановке, величина поверхностного стока оказывается неодинаковой. На Среднерусской возвышенности, с ее расчлененным рельефом, поверхностный сток больше по сравнению с плоской Окско-Донской низменностью. При расчлененном рельефе выпадающие атмосферные осадки быстро скатываются в реки, не успев увлажнить почву и мало потеряв на испарение. Поэтому при прочих равных условиях водность рек Среднерусской возвышенности больше, чем рек Окско-Донской низменности.

Существенную роль в формировании поверхностного стока играют овраги. В отличие от балок, представляющих формы древней эрозии, овраги являются молодыми образованиями. Многие из них возникли и получили развитие за последнее столетие. Склоны оврагов часто лишены почвенно-растительного покрова, и поэтому на них бурно протекают процессы смыва и размыва. Продукты смыва и размыва в виде наносов в огромном количестве поступают в балки и реки.

В бассейне Дона овраги распространены почти повсеместно. Особенно часто они встречаются на Среднерусской, Калачской и Приволжской возвышенностях. Здесь имеются разные типы оврагов: донные овраги, развивающиеся по дну балок, береговые или склоновые, возникающие на склонах речных долин и балок, и верховые, прорезающие верховья балок и примыкающие к ним плоские ложбины стока.

На Среднерусской возвышенности основное количество оврагов сосредоточено в восточной ее части с более пересеченным рельефом. Глубина многих оврагов достигает 20 м и более.

К основным формам рельефа водосборов Донского района относятся речные долины, балки, овраги, карстовые образования, оползни и западины.

Истоки Дона – самой крупной реки Черноземного Центра – находятся в Тульской области. Дон вступает на его территорию на месте стыка Тульской, Рязанской и Липецкой областей, течет отсюда в юго-юго-восточном направлении, рассекая Черноземный Центр на две почти равные по площади части. В верхнем течении, до устья реки Воронежа, Дон прокладывает себе путь по неширокой долине, местами с живописными известняковыми обрывами. В среднем течении, начиная от устья Воронежа, долина сильно расширяется, по правому склону ее часто белеют меловые холмы и гряды.

Дон неслучайно именуют «тихим». Он обладает незначительными средними уклонами, составляющими в верхнем течении 0,00025, в среднем течении – 0,00006. Русло его изобилует излучинами, перекатами и спокойными плесами. В среднем за год Дон у города Лиски каждую секунду несет 256 $м^3$ воды. Самый значительный приток Дона – река Воронеж. Она имеет длину 368 км при площади бассейна 21 570 $км^2$. Годовой расход реки у города Воронежа 76 $м^3$ воды в секунду. Дон и Воронеж – единственные в Черноземном Центре судоходные реки. Дон судоходен на протяжении всего среднего и отчасти верхнего течения, Воронеж – только в приустьевой части.

Территория Донского бассейна неоднородна по своему почвенному покрову и характеризуется ясно выраженной зональностью почв в направлении с северо-северо-запада на юго-юго-восток. Река Дон пересекает три почвенно-географические зоны: лесостепную зону оподзоленных выщелоченных и типичных черноземов, степную зону обыкновенных и южных черноземов.

На высоких водораздельных участках Среднерусской и Приволжской возвышенностей распространены в основном серые лесные почвы, оподзоленные и выщелоченные черноземы. Окско-Донская низменность характеризуется развитием выщелоченных, типичных, обыкновенных и южных черноземов и лугово-черноземных почв. Для низменности свойственны постепенный переход между подтипами черноземов и комплексность почвенного покрова, связанная с сильно развитым микрорельефом. Степные западины и плоские ложбины имеют почвенный покров, представленный корковыми, средне- и глубоко-столбчатыми солонцами, солодями и серыми осолоделыми лесными почвами.

Долины рек в поймах отличаются сложным почвенным покровом из аллювиально-луговых и луговых почв, на речных террасах располагаются полосы песчаных и супесчаных почв.

На правобережье Дона можно выделить три морфологических типа речных долин. Тип 1 – долины северных притоков (рек Красивой Мечи и Сосны), выработанные в толще девонских известняков, относительно узкие, обладающие неширокими поймами и слабовыраженными над-

пойменными террасами, из которых чаще всего наблюдается только одна первая терраса, располагающаяся, как и пойма, внутри излучины реки. Поверхность террас довольно круто падает в сторону русла реки и к пойме часто переходит без резко выраженного уступа. Долины средних и малых рек этого типа обыкновенно не имеют односторонней асимметрии склонов. Участки крутых и более пологих склонов чередуются в соответствии с излучинами русла реки.

Тип 2 – долины, выработанные в толще писчего мела и мергеля. К ним относятся долины рек Девицы, Потудани, Тихой Сосны, Черной Калитвы и Богучарки. Эти долины лучше разработаны, чем долины в известняках, несмотря на их более молодой возраст. При такой же глубине вреза они шире, прямее и имеют яснее выраженную асимметрию склонов. Правые склоны крутые, часто с обнажениями мела, левые – более пологие. Но на отдельных участках это местами нарушается: более крутым становится левый склон, что связано, по-видимому, с влиянием на развитие долины местных тектонических структур. Более пологие левые склоны долин имеют хорошо сохранившиеся надпойменные террасы; первая из них часто сложена песками. В этих долинах достаточное развитие получили поймы с наличием в них озер.

Ко второму морфологическому типу долин относятся также долины рек Калачской возвышенности (бассейны рек Подгорной, Осереди, Песковатки). Они также глубоко прорезают верхнемеловую толщу писчего мела и мергеля и имеют хорошо выраженную асимметрию склонов при нормально развитых поймах и надпойменных террасах.

Единую эрозионную сеть с речными долинами составляют балки, в которых нет постоянных водотоков. Многие балки Среднерусской и Калачской возвышенностей морфологически имеют черты небольших речных долин, т. е. довольно широкое дно, но с сухим врезанным руслом, хорошо выраженную асимметрию склонов и иногда террасовидные ступени на более пологом склоне. Густая разветвленная сеть балок и глубокие речные долины сильно расчленили равнину, придав ей резко волнистый характер.

Тип 3 – к нему относится широкая хорошо разработанная долина р. Чир, врезанная в основном в толщу песчано-глинистых отложений палеогена с прослоями опок и только в верховьях вскрывающая мел и мелоподобные отложения. Она имеет крутые правые склоны почти на всем протяжении, широкую пойму с множеством озер-стариц и надпойменные террасы, развитые преимущественно по левобережью.

Речные долины левобережья Дона в пределах Окско-Донской низменности – Воронежа, Икорца, Битюга, Елани, Савалы, Вороны, Хопра и других – резко отличаются от долин его правобережья. Эти реки, развиваясь в условиях легко размываемых рыхлых песчано-глинистых по-

род неогена и четвертичного периода, а также небольших относительных высот местности, сформировали очень широкие долины с надпойменными террасами при относительно неглубоком врезе. Ширина пойм реки Воронежа, Битюга, Хопра кое-где достигает 3 км. Все перечисленные речные долины имеют хорошо выраженную асимметрию склонов – крутые почти на всем протяжении, за исключением самых верховьев, правые склоны и пологие – левые. Балки Окско-Донской низменности также врезаны неглубоко и в приводораздельных частях сменяются пологими лощинами.

На Приволжской возвышенности в бассейне Дона наиболее развиты долины верхних течений рек Вороны и Хопра, Медведицы и Иловли. Они хорошо разработаны и имеют ясно выраженное асимметричное строение. Правые их склоны возвышенные, крутые, левые – пологие с серией надпойменных террас. Поймы широкие.

Индикаторы гидрогеологических условий местности – оползни на склонах речных долин, балок и оврагов. Но в бассейне Дона они получили достаточно широкое распространение только на овражных склонах по правобережью Дона (Семилукский, Павловский районы Воронежской области), в верховьях р. Сосны, по долинам ряда правых притоков Дона и на Приволжской возвышенности.

Здесь морфологически можно различить: циркообразные оползни, представляющие резко очерченные дугообразной поверхностью выемки на склонах, и оползни с неровной бугристой поверхностью.

Характерными формами многих плоских междуречных пространств бассейна Дона являются западины – замкнутые углубления поверхности, обычно круглой или овальной формы. Размеры их колеблются от нескольких десятков до сотен метров в поперечнике при глубине до 1 – 2 м. Многие западины заболочены или заняты небольшими постоянными или временными озерами. Нередко они покрыты кустарниковой растительностью и благодаря этому хорошо выделяются на фоне степных пространств. Генетически рассматриваемые микроформы рельефа представляют собой первичные его понижения, усиленные процессами суффозии. Западины задерживают сток талых и дождевых вод и этим способствуют обводнению местности.

В бассейне Дона западины наиболее распространены на плоских междуречьях Окско-Донской низменности, особенно на водосборах рек Воронежа, Икорца и Битюга. Отдельные западины встречаются на Среднерусской возвышенности, в частности в междуречье Дона – Воронежа.

Переходим к краткому описанию рек Черноземного Центра. Участок Дона, протекающий по исследуемой территории в меридиональном направлении, носит название Верхнего Дона. Ширина русла в межень

на севере не превышает 100–150 м, на юге расширяется местами до 300 м. Дно реки песчаное, много перекатов, образовавшихся вследствие загромождения реки конусами выноса правобережных притоков и балок.

Весеннее половодье, особенно на севере, в связи с узостью долины, очень бурное; на участках с широкой поймой амплитуда колебаний уровня снижается. В результате того, что река вскрывается снизу вверх по течению, а замерзает сверху вниз, зажоры и связанные с ними необычно высокие подъемы воды не характерны для Дона.

Река Воронеж – самый крупный приток Верхнего Дона. Длина ее 368 км, площадь бассейна – около 21 500 км^2. Собственно Воронеж образуется от слияния Лесного Воронежа с Польным Воронежем. Истоки этих рек лежат на плоском степном водоразделе и слабо врезаны. Правый склон долины крутой. По левобережью тянется широкая пойма и надпойменные террасы. Вследствие большой ширины поймы подъем воды в половодье невелик. Он достигает максимума – 6,6 м – в устье, где воды Воронежа подпираются разливом Дона. Подпор распространяется по реке выше г. Воронежа. В среднем течении воды весеннего половодья разливаются в ширину на 5 км. Вода р. Воронежа, протекающего по равнине, значительно светлее воды Дона.

Бассейн р. Битюг, левого притока Дона, расположен целиком на Окско-Донской низменности. Длина Битюга 379 км, площадь бассейна 8840 км^2. Протекая по рыхлым ледниковым и меловым отложениям, Битюг выработал широкую, неравносклонную в среднем и нижнем течении долину. Дно реки илистое, течение очень медленное, в русле много широких заводей и плёсов, получивших у местного населения название озер. Подъем воды в половодье достигает 1,5–2,0 м (по наблюдениям за 1928–1931 гг.).

Река Быстрая Сосна, правый приток Дона, прорезает Среднерусскую возвышенность на севере Черноземного Центра. Длина реки 302 км, площадь бассейна 17 350 км^2. Долина образует несколько резких поворотов. Пойма реки узкая. Подъем воды в половодье высокий – от 6 до 10 м.

Река Северский Донец – самый крупный приток Дона. За исключением истоков, расположенных севернее Белгорода, река протекает за пределами исследуемого региона. Направление течения реки в пределах Белгородской области с севера на юг. Бассейн расположен на южном склоне Среднерусской возвышенности.

Рельеф бассейна представляет приподнятую возвышенную равнину, сильно изрезанную долинами рек, ручьёв, сухими разветвленными балками и оврагами.

Почвы представлены черноземами, супесками и песками. Овражно-балочная сеть имеет значительное обнажение красных глин и меловых пород.

Основная площадь бассейна распахана. Леса, в пределах бассейна, встречаются лишь изредка, в виде отдельных массивов. В районе с. Дальние Пески лес расположен на возвышенном, правом берегу. Общая залесенность бассейна – 8-9 % всей его площади,

Долина реки извилистая, в районе города Белгорода значительно расширена. Ширина долины на всём протяжении изменяется в пределах 0,8-4,2 км.

Пойма преимущественно двусторонняя. Преобладающая ширина поймы 0,5-0,7 км, во многих местах расширяется до 1,2-1,4 км. В районе с. Дальние Пески ширина поймы около 1,1 км, начинает затопляться при уровне 320 см над нулём графика. Пойма изрезана староречьями, которые частью превратились в пойменные озера [17].

Русло реки извилистое, в районе с. Дальние Пески слабоизвилистое, в межень шириной 10 – 12 м. Преобладающая ширина реки 10 – 15 м, местами несколько больше.

Глубина реки колеблется от 0, 4 – 0, 7 до 5 – 6 м, в отдельных местах и больше. Скорость течения колеблется в пределах 0,2 – 0,8 м/сек.

Режим реки отличается затяжным характером половодья, что объясняется широко заболоченной, густо заросшей поймой, имеющей большую поглощающую способность и медленную отдачу.

Река Хопер, второй по величине приток Дона, заходит в Черноземный Центр лишь небольшим отрезком среднего течения.

Крайний северо-восток Черноземного региона орошается р. Цной, которая является левым притоком реки Мокши и берет свое начало в 87 км южнее г. Тамбова. Протекает река по Тамбовской равнине, которая в геоморфологическом отношении довольно однообразна, высоты ее колеблются в пределах от 100 до 200 м.

Водораздел р. Цны наиболее высок и расчленен, а в верховьях реки Челновой (приток р. Цны) находится наиболее высокая точка Тамбовской равнины, достигающая 207 м.

Бассейн р. Цны граничит с бассейнами рек: на западе – Польного Воронежа и Матыры, на юге – Битюга и Савалы, на востоке – Вороны.

На всем протяжении река протекает по волнистой, пересеченной оврагами, балками и боковыми долинами местности, слева преимущественно открытой, распаханной, а справа – занятой на отдельных участках сплошным и редким смешанным лесом; частично встречаются заболоченные участки.

Долина реки слабоизвилистая, местами прямая, в верхней части бассейна (до с. Бахарево) корытообразная, ниже и до устья имеет озеровидные расширения. Ширина ее изменяется от 0,8 – 1,0 км в верхнем течении до 5-7 км – в среднем и нижнем, с отдельными расширениями до 10 км. Наименьшая ширина – около 0,5 км.

Склоны долины высотой 10-30 м (местами до 70 м), пологие и умеренно крутые, пересечены оврагами, балками и долинами притоков; левый склон преимущественно открытый, правый – почти всюду поросший густым или редким смешанным лесом. Склоны сложены песчаными и супесчаными грунтами с выклинивающейся местами красной глиной.

Пойма реки преимущественно двусторонняя; ширина ее по длине реки неравномерна: имеется ряд расширений и значительных сужений; до устья реки Липовица она не превышает 1 км, ниже увеличивается до 2,0-4,0 км; наибольшая ширина 10 км, наименьшая – 0,1 км.

Поверхность поймы преимущественно открытая, луговая, местами поросшая лесом или кустарником, пересечена озерами, старицами и ложбинами, поросшими водной растительностью и пересыхающими летом; в среднем и нижнем течении встречаются в большом количестве заболоченные участки.

Русло в верхнем и среднем течении сильно извилистое, в нижнем – извилистость уменьшается и часто встречается прямые участки.

Ширина русла в межень достигает 230 м. Плесы и перекаты чередуются приблизительно через 0,5-2 км. Глубина на перекатах составляет 0,3-0,9 м (иногда до 2 м), в плесах – 1,0-4,5 м; скорость течения на перекатах 0,30-0,55 м/с., в плесах – 0,04-0,10 м/с.

Берега русла крутые, обрывистые, на излучинах иногда пологие, высотой 0,5-4 м (редко до 6,5 м), преимущественно открытые, местами поросшие редким смешанным лесом или кустарником.

Лесистость составляет 10-15 % от всей площади бассейна. Наиболее залесенной частью бассейна является правобережье р. Цны ниже устья реки Кариан.

Бассейн реки Сейм расположен на юго-западном склоне Среднерусской возвышенности, вытянут с востока на запад.

В центральной части значительно расширяется за счет бассейнов рек Тускари и Свапы. Длина бассейна р. Сейм в пределах Курской области – 320 км, преобладающая ширина – 60 км, наибольшая ширина – 130 км.

Поверхность бассейна представляет собою приподнятую равнину, изрезанную долинами притоков, сухими балками и оврагами.

Долина реки трапецеидальная, ширина колеблется от 2 до 9 км, но в отдельных местах в средней и нижней части реки расширяется до 10-15 км (с. Банищи, г. Рыльск).

Склоны долины асимметричные: правый – высокий (30-40 до 65 м), крутой, местами обрывистый, имеет, как правило, резко очерченную бровку. Левый – значительно ниже правого, преимущественно пологий.

Долина реки имеет 3 террасы: нижняя, пойменная, возвышается над меженным уровнем на 3-4 м, средняя, надлуговая, достигает 15-30 м и верхняя, переходящая в водораздельное плато.

Пойма реки имеет преобладающую ширину в средней части 0,5-1,0 км, в нижней – 1,5-2,0 км, изобилует многочисленными старицами и заболоченными местами. Наиболее крупными болотными массивами являются Глушковское, Кореневское болото и болото в устье реки Свапы.

Русло реки извилистое, прорезает пойму в различных направлениях, но тяготеет, преимущественно, к возвышенному правому склону долины.

Берега реки низкие, бровки возвышаются над меженным уровнем на 2 – 3 м.

Преобладающая ширина реки 70-80 м, глубина по фарватеру – 1-2 м, на перекатах 0,4-0,5 м, скорость течения колеблется от 0,20 до 1,00 м/с.

Ложе реки песчано-глинистое, зарастающее, слабодеформирующееся.

Уклоны в верховьях достигают 20-25 см на 1 км, ниже впадения реки Тускарь – 5-8 см на 1 км.

Преобладающими почвами являются мощные и выщелоченные черноземы и черноземовидные почвы. Эти почвы обладают прочной зернистой структурой, благоприятной для увлажнения почвы и просачивания в грунт атмосферных осадков. Более 80 % поверхности бассейна распахано.

Растительность преимущественно степного типа. Залесенность бассейна составляет 8 %. Леса располагаются небольшими пятнами. Наиболее значительные массивы – у Рыльска и в бассейне реки Свапы. Заболоченность бассейна незначительна и относится к пойме реки.

По водному режиму р. Сейм относится к Восточно-Европейскому типу, характеризующемуся высоким весенним половодьем, низкой летней меженью, прерываемой дождевыми паводками, и чуть повышенной осенней и зимней меженью.

Весенний подъем уровней обычно начинается в конце марта, когда река еще покрыта льдом.

Пик половодья зачастую проходит во время ледохода или через несколько дней после очищения реки ото льда. Обычно половодье довольно растянуто, проходит 2-3 волнами, продолжается от 1 до 2,5 месяцев, сопровождается широкими пойменными разливами.

Подъем уровня воды до наступления максимума продолжается 12-30 дней, интенсивность подъема – от 10 до 120 см в сутки.

Речные воды на юге Черноземного Центра частично используются для орошения посевов. Однако общие ресурсы их невелики и водоснабжение городов и крупных промышленных предприятий в летнее время становится одной из острых хозяйственных проблем региона. На некоторых реках созданы крупные водохранилища.

4.2. ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

На территории Центрально-Черноземного региона основной объем наблюдений за загрязнением водоемов проводят подразделения Гидрометеорологической службы. Помимо этого на отдельных створах организованы отборы проб силами специалистов лабораторий «Курскгеомониторинг», «Липецкгеомониторинг», «Цнинская шлюзовая система». Уровни загрязнения водных объектов Черноземья проанализируем на примере данных 2002-2003 годов [16, 17].

4.2.1. Черноморский гидрографический район

Бассейн р. Днепр

В 2003 году наибольшее влияние на гидрохимический режим водных объектов на территории бассейна р. Днепр, как и в предшествующие годы, оказывали сточные воды предприятий жилищно-коммунального хозяйства, машиностроения и металлообработки, топливно-энергетического комплекса, пищевой, сельскохозяйственной и других отраслей промышленности.

Водоохранные мероприятия в Курской области проводились на Михайловском ГОКе, на МУП «Горводоканал» г. Железногорска, на Курской ТЭЦ-1. С целью улучшения водоносности рек в течение года проводились работы по расчистке и благоустройству рек Сейм, Тускарь, Кур.

На территории Курской области загрязненность воды рек бассейна р. Днепр по-прежнему несколько выше, чем на территории соседних областей. В 2003 году существенных изменений в качестве воды рек этого бассейна не произошло, но в большинстве створов наметилась тенденция увеличения комбинаторного индекса загрязненности воды, что повлияло на изменение класса качества воды в 44 % створов со 2-го класса (слабозагрязненная) на 3-й класс разряда «а» (загрязненная), в 7 % створов – наоборот. В 70 % створов преобладала вода 3 класса качества разряда «а» (р. **Сейм** ниже гг. Курск, Льгов, Рыльск, р.п. Теткино; р. **Тускарь** ниже г. Курск; р. **Реут** ниже г. Курчатов; р. **Свапа** – сл. Михайловка, г. Дмитриев; р. **Усожа** выше г. Фатеж; р. **Псел** в черте и ниже г. Обоянь, на границе с Украиной. Значения УКИЗВ составляли 2,02 – 2,87 (1,18 – 2,61 в 2002 г.). На рис. 6 представлено распределение загрязняющих веществ по р. Сейм в 2002 году.

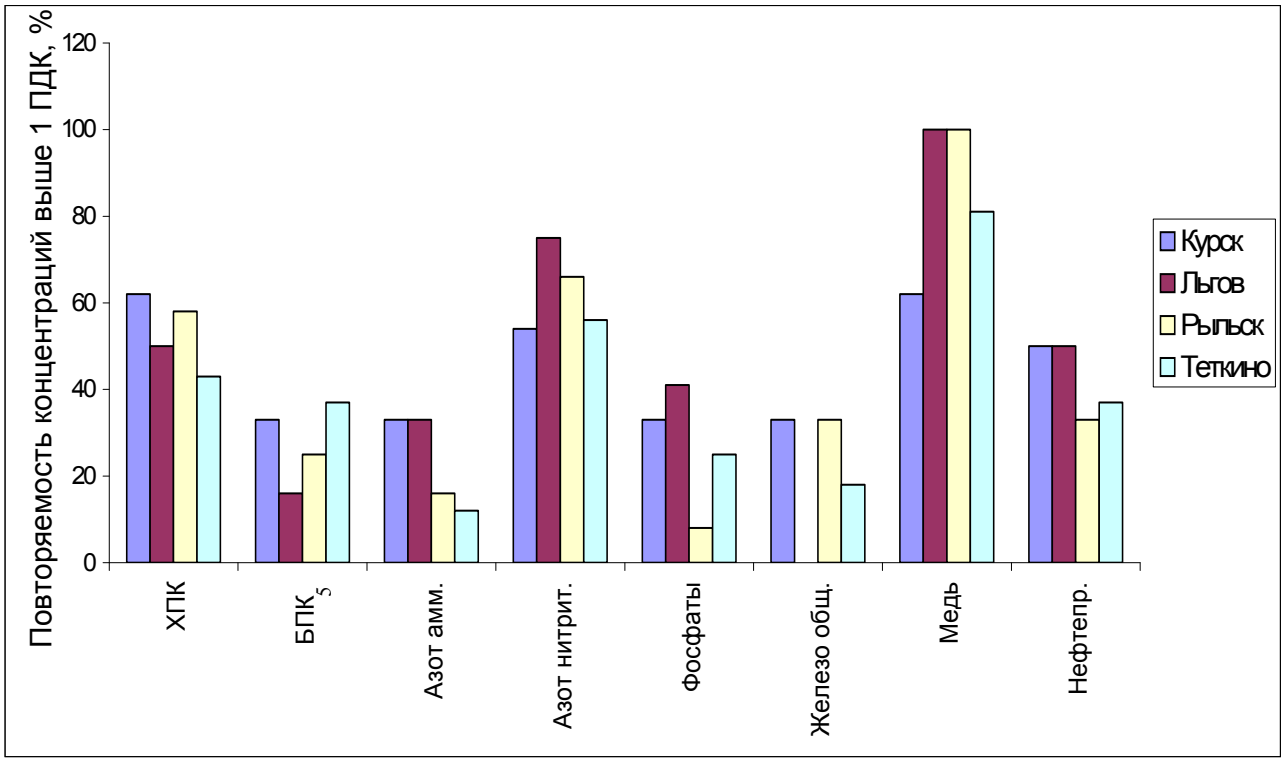


Рис. 6. Распределение загрязняющих веществ по реке Сейм в 2002 году

Загрязняющими были 6-7 ингредиентов и показателей качества воды из 15 учтенных в комплексной оценке. Коэффициент комплексности загрязненности воды этих рек был несколько выше, чем в предыдущем году (9,6 – 28,7), и составлял 16,2 – 33,1 %. К наиболее характерным загрязняющим веществам относились соединения меди, которые в большинстве створов обнаруживали в каждой пробе воды, в отдельных створах в 71 – 86 % проб воды, среднегодовые концентрации составляли 3 – 5 ПДК, максимальные достигали 6 – 8 ПДК. Наиболее высокие концентрации (8 ПДК) регистрировались в воде р.Тускарь ниже г. Курск, р. Реут ниже г. Курчатов и р. Псел на границе с Украиной. В отдельных створах кроме соединений меди к характерным загрязняющим веществам относились аммонийный и нитритный азот с повторяемостью случаев превышения ПДК 57 – 75 % и 83 – 100 %, среднегодовые концентрации составляли 1-2 ПДК и 2-4 ПДК, максимальные – 2-3 и 3-12 ПДК соответственно. Для воды р. Реут ниже г. Курчатов и р. Тускарь ниже г. Курска характерна загрязненность нефтепродуктами на уровне 1-2 ПДК (максимальные концентрации составляли 2-4 ПДК), частота случаев превышения ПДК достигала 71 – 83 %. В воде рек обнаруживали легкоокисляемые органические вещества (по $БПК_5$), чьи среднегодовые концентрации были в пределах нормативов, максимальные концентрации не превышали 2 ПДК, повторяемость случаев превышения ПДК колебалась в пределах 29 – 86 %.

2-м классом качества (слабо загрязненная) характеризовалась вода р. Сейм выше гг. Курск, Рыльск; р. Тускарь выше г. Курск; р. Реут выше г. Курчатов; р. Свапа ниже д. Ратмоново; р. Усожа ниже г. Фатеж; р. Пселлвыше г. Обоянь; р. Суджа в черте сл. Замостье. Значения УКИЗВ составляли 1,51 – 1,9. Из 15 учтенных в комплексной ингредиентов и показателей качества воды 5 – 7 были загрязняющими. Коэффициент комплексности загрязненности воды этих рек был невысоким и составлял в среднем 10,5 – 18,1 %. В большинстве створов загрязненность воды соединениями меди являлась характерной, повторяемость случаев превышения ПДК составляла 85-100 %, среднегодовые концентрации не превышали 2-3 ПДК, максимальные концентрации достигали 7 ПДК в воде р. Сейм выше г. Рыльск, р. Тускарь выше г. Курск и р. Реут в 4 км к западу от г. Курчатов. Загрязненность воды соединениями меди была неустойчивой на р. Суджа в черте сл. Замостье (29 % проб с превышением ПДК) и устойчивой на р. Сейм выше г. Курск (33 % проб с превышением ПДК), среднегодовые концентрации не превышали ПДК, максимальные – 5-6 ПДК. Среднегодовые концентрации остальных загрязняющих веществ были ниже или на уровне ПДК. Река Суджа в черте сл. Замостье была наименее загрязненной среди водных объектов бассейна р. Днепр на территории Курской области и характеризовалась наименьшим значением УКИЗВ (1,51) и коэффициентом комплексности в среднем 10,5 %.

На рис. 7 представлены характеристики изменения качества поверхностных вод на территории Курской области в период 1996 – 2002 гг.

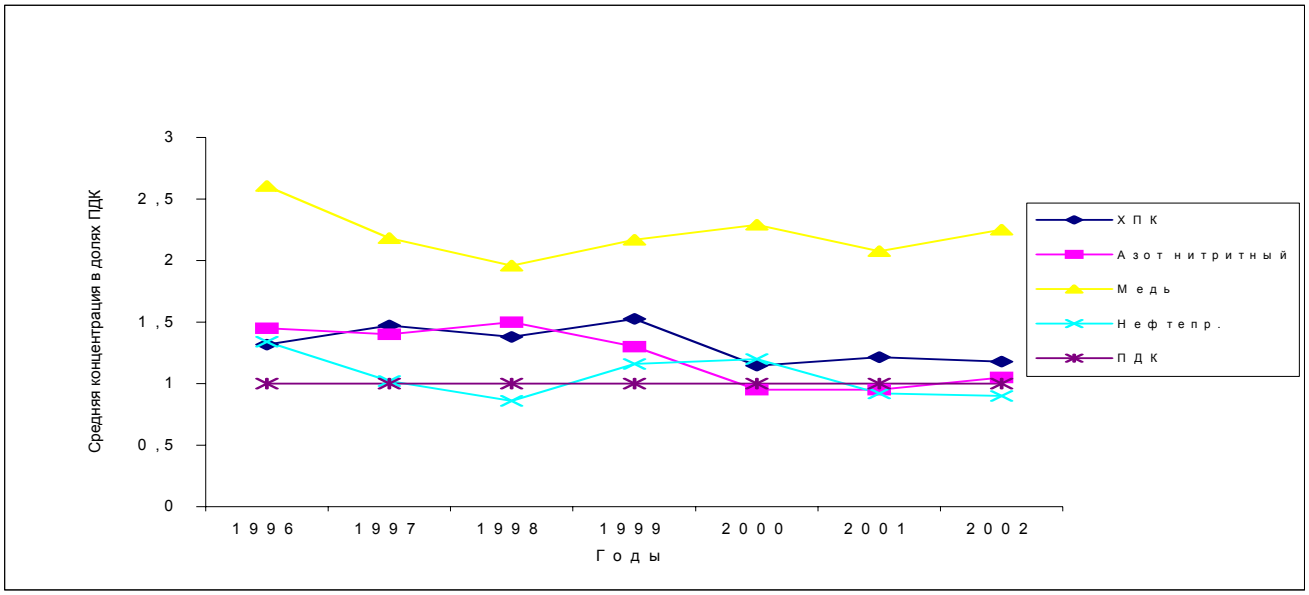


Рис. 7. Изменение качества поверхностных вод в Курской области

На территории Белгородской области несколько возросла загрязненность воды р. Ворскла у с. Козинка нитритным азотом в среднем до

2 ПДК, максимальная концентрация достигала уровня ВЗ (10 ПДК). Соединения железа и меди в 2003 г. в воде реки не обнаруживали. Вода р. Ворскла характеризовалась 3-м классом качества, разряда «а» (загрязненная). Значение УКИЗВ было несколько выше, чем в 2002 г., и составляло 2,28.

4.2.2. Азовский гидрографический район

В бассейне Азовского моря изменение качества поверхностных вод рассмотрим отдельно для бассейнов двух крупных рек: Дона и Северского Донца.

Бассейн р. Дон

В 2003 году водность большинства рек бассейна р. Дон была выше прошлогодней и выше средней многолетней водности (табл. 33).

Таблица 33

Водность, % от средней многолетней, рек бассейна р. Дон

Река	Пункт	2001 г.	2002 г.	2003 г.
Дон	г. Задонск	90	79	112
	г. Лиски	84	78	93
	г. Калач-на-Дону	109	99	124
	ст. Раздорская	96	85	110
Сосна	г. Елец	83	68	112
Воронеж	г. Липецк	112	94	82
Битюг	г. Бобров	129	103	87
Хопер	г. Новохоперск	147	99	138
Северский Донец	г. Белая Калитва	73	72	141
Калитва	с. Раздолье	76	100	319

Основными источниками загрязнения поверхностных вод бассейна р. Дон по-прежнему являлись сточные воды предприятий жилищно-коммунального хозяйства, энергетической, химической, металлургической, сельскохозяйственной, пищевой и других отраслей промышленности, судоходство и маломерный флот.

Наименее загрязненной р. Дон осталась по-прежнему на участке г. Данков – г. Задонск, но при этом отмечалась тенденция увеличения загрязненности воды, выразившаяся в увеличении УКИЗВ от 1,04 – 2,27 в 2002 г. до 1,76-2,65 в 2003 г. В воде большинства створов на этом участке реки наблюдался некоторый рост содержания нитритного азота до уровня 2 ПДК и соединений железа до 2-4 ПДК, максимальные концентрации достигали 4-7 ПДК и 3-11 ПДК соответственно, наиболее высо-

кие концентрации регистрировались в воде р. Дон ниже г.г. Данков и Лебедянь. Вода реки на участке г. Данков – г. Задонск в 2003 г. оценивалась в основном как «загрязненная» и относилась к 3 классу качества, разряда «а», за исключением воды в створе выше г. Задонск, где значение УКИЗВ было наименьшим (1,76) и вода относилась ко 2 классу качества – «слабо загрязненная». Среднегодовые концентрации основных загрязняющих веществ были в пределах нормативных требований, за исключением нитритного азота (2 ПДК).

Качество воды р. Дон ниже по течению, на участке г. Воронеж – с. Новая Калитва несколько хуже, мало изменилось в 2003 г. И варьировало в пределах 2-х разрядов 3-го класса качества от «загрязненной» до «очень загрязненной». Пределы значений УКИЗВ (2,18 – 3,89) мало изменились по сравнению с предыдущим годом (2,07 – 4,07). Характерными загрязняющими веществами воды большинства контрольных створов являлись нитритный азот, соединения меди, железа, в отдельных створах к ним добавлялись нефтепродукты, легкоокисляемые органические вещества (по $БПК_5$), превышение ПДК по которым наблюдалось в 50-100 % и 60-100 % отобранных проб воды соответственно, среднегодовые концентрации находились в пределах 1-3 ПДК, максимальные – 3-9 ПДК.

Наиболее загрязненной на этом участке была вода реки в контрольном створе г. Воронеж, загрязняемая в основном сточными водами МП ПУ «Воронежводоканал» и ЖКХ «Голубой Дунай». Характерными загрязняющими веществами являлись соединения меди, легкоокисляемые органические вещества (по $БПК_5$), нефтепродукты, соединения железа, нитритный азот, повторяемость случаев превышения ПДК которыми составляла 54-100 %, среднегодовые концентрации превышали нормативы в 2-3 раза, максимальные – в 3-9 раз. Наименее загрязненной на этом участке р. Дон была выше г. Павловск, где значения УКИЗВ не превышало 2,18, вода оценивалась как «загрязненная» (3-й класс, разряд «а»). Среднегодовые концентрации основных загрязняющих веществ не превышали ПДК. Не изменился класс качества воды реки у с. Новая Калитва – 3-й класс, разряд «а», но при этом отмечалась тенденция увеличения загрязненности воды нитритным азотом, соединениями железа и меди; увеличились повторяемость превышения ПДК от 40-60 % до 60-80 % и среднегодовые концентрации до 2-3 ПДК, максимальные – до 5-7 ПДК.

Несколько снизилась загрязненность воды р. Дон у г. Воронеж хлорорганическими пестицидами, обусловленная поверхностным стоком. Количество случаев ЭВЗ уменьшилось от 8 до 2 по ДДТ (0,096 – 0,104 мкг/л) и от 8 до 1 по ДДЭ (0,084 мкг/л) у г. Воронеж. У с. Новая Калитва отмечали 2 случая ЭВЗ по ДДТ (0,091-0,300 мкг/л) и 1 случай ЭВЗ по ДДЭ (0,196 мкг/л).

На рис. 8 представлено распределение загрязняющих веществ по реке Дон в 2002 году.

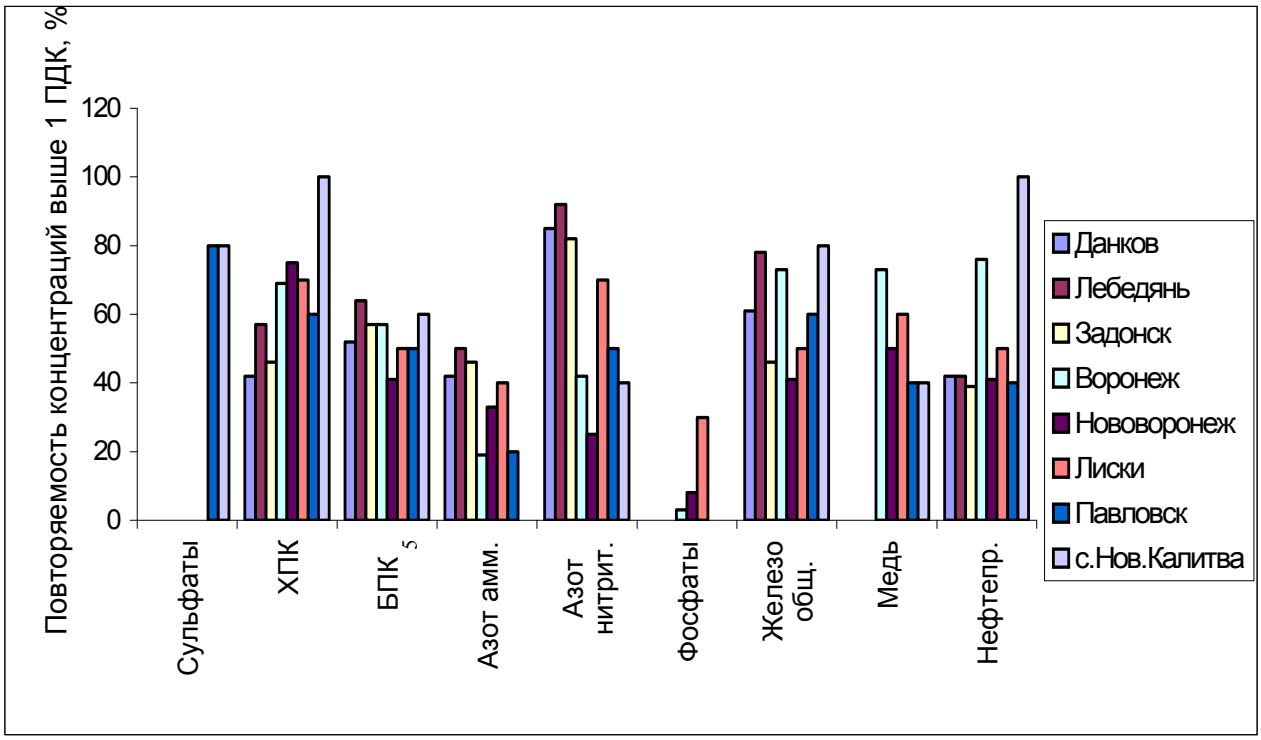


Рис. 8. Распределение загрязняющих веществ по реке Дон в 2002 году

На качество воды р. Дон в среднем и нижнем течении оказывали влияние транзитный перенос загрязняющих веществ с верховья Дона (Воронежская область) с водой р. Северский Донец и его притоков (территория Украины), сброс недостаточно очищенных и загрязненных сточных вод промпредприятий, предприятий жилищно-коммунальных хозяйств, смыв минеральных удобрений, остаточных количеств пестицидов и органических веществ с сельхозугодий и животноводческих ферм, расположенных по берегам рек бассейна Дона, интенсивное судоходство и развитый маломерный флот.

Качество воды р. Дон в 2003 г. по сравнению с 2002 г. существенно не изменилось, наметилась тенденция снижения загрязненности воды соединениями меди и нефтепродуктами и увеличения – соединениями железа. Уменьшилась повторяемость высоких концентраций нефтепродуктов в 2,1 раза, нитритного азота в 1,7 раза и увеличилась соединений железа в 1,6 раза.

По-прежнему существенное негативное влияние на р. Дон оказывал наиболее крупный ее приток – р. Северский Донец, берущий начало в Белгородской области, протекающий по территории Украины и впадающий в реку Дон на территории Ростовской области. Основными источниками поступления загрязняющих веществ в водные объекты бассейна р. Северский Донец по-прежнему являлись сточные воды пред-

приятий жилищно-коммунального хозяйства, металлургической, сельскохозяйственной, пищевой и других отраслей промышленности. Качество воды р. Северский Донец в 2003 г. существенно не изменилось и в большинстве створов характеризовалось 3-м классом, разрядом «б» (очень загрязненная), в верховье у с. Беломестное и в устье у р.п. Усть-Донецкий – разрядом «а» (загрязненная); ниже г. Каменск-Шахтинский – 4-м классом, разрядом «а» (грязная), значения УКИЗВ менялись в пределах 3,27-3,58, 2,70-2,96, достигая 4,01 ниже г. Каменск-Шахтинский. Характерными загрязняющими веществами воды верховья р. Северский Донец (с. Беломестное – Белгородское водохранилище г. Белгород) являлись фенолы, нефтепродукты, аммонийный и нитритный азот, повторяемость случаев превышения ПДК которыми составляла 50-92 %, среднегодовые концентрации колебались в основном в диапазоне 2-3 ПДК, нитритного азота – 2-5 ПДК, максимальные составляли 2-8 и 8-13 ПДК соответственно. В большинстве створов на этом участке в 2003 г. отмечались некоторый рост содержания в воде аммонийного азота и снижения нитритного азота, максимальные концентрации которых достигали 6 и 13 ПДК в Белгородском водохранилище в створе 6 км ниже г. Белгород. На рис. 9 представлено распределение загрязняющих веществ в реке Северский Донец вблизи города Белгорода в 2002 году.

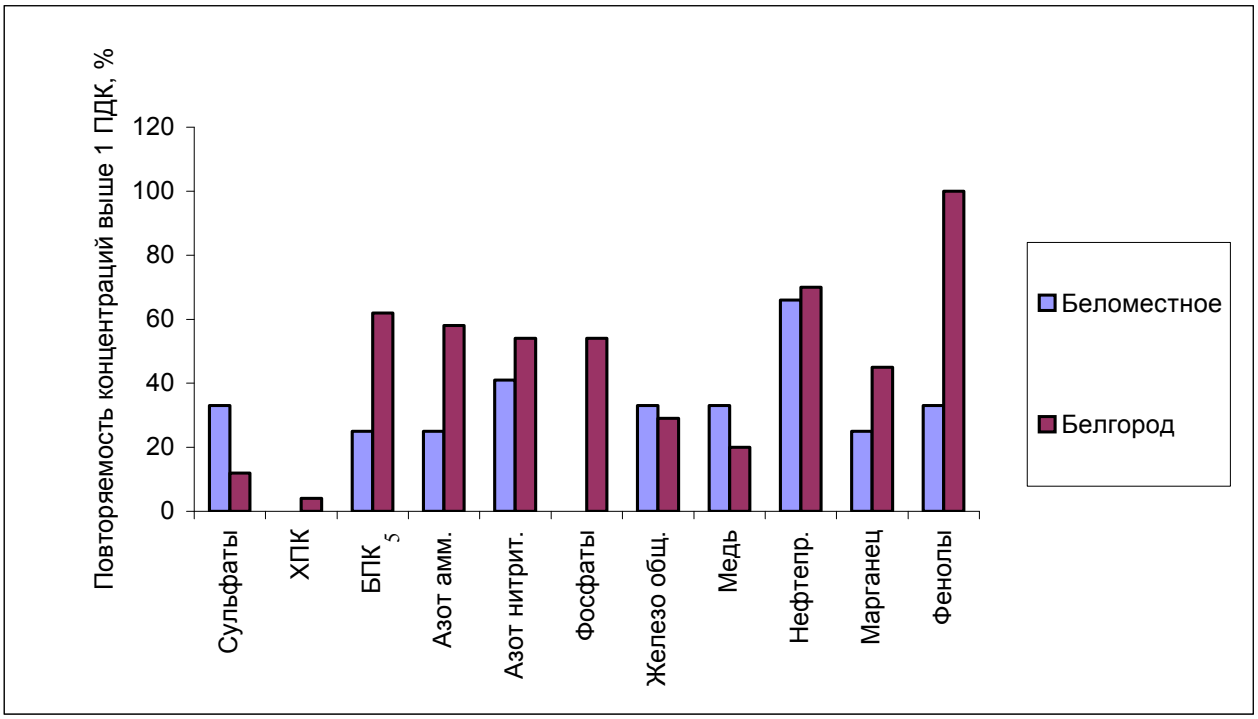


Рис. 9. Распределение загрязняющих веществ в р. Северский Донец в 2002 году (пункты Беломестное и Белгородское водохранилище)

В 2003 г. по сравнению с 2002 г. качество воды притоков верхнего течения р. Северский Донец (Белгородская область) существенно не из-

менилось, вода характеризовалась в основном 3-м классом качества разряда «б» (очень загрязненная) в 6 створах контроля (р. Болховец, р. Нежеголь, р.Короча выше и 0,5 км ниже г. Короча, р. Оскол п. Волоконовка, р. Осколец выше и ниже г. Губкин) и 4-м классом разряда «а» (грязная) в 4 створах контроля (р. Нежеголь в 0,7 км выше устья, р. Оскол – 2 контрольных створа, р. Осколец – г. Старый Оскол), значения УКИЗВ варьировали в диапазоне 2,77 – 3,62 и 3,63 – 3,95 соответственно. Наиболее характерными загрязняющими веществами воды большинства этих притоков были нефтепродукты и нитритный азот, частота случаев превышения ПДК которыми колебалась в пределах 50–100 % и 50–92 % при среднегодовых концентрациях 1,5 – 8 ПДК и 2-8 ПДК, максимальные концентрации достигали 3-20 и 5-17 ПДК соответственно. Почти во всех контрольных створах рек Нежеголь, Оскол и Осколец по нитритному азоту достигался критический уровень загрязненности воды. Наиболее высокая загрязненность воды нефтепродуктами отмечалась в 0,5 км выше устья р. Болховец (в черте г. Белгород), где среднегодовая концентрация составляла 8 ПДК, максимальная достигала 20 ПДК, нарушение нормативов наблюдалось в каждой пробе воды. Наиболее высокой загрязненностью нитритным азотом, как и в предыдущие годы, отличалась вода реки Оскол в контрольных створах г. Старый Оскол, основными источниками загрязнения которой являлись сточные воды Оскольского управления «Водоканал», Стойленского ГОКа и Оскольского металлургического комбината. Среднегодовые концентрации нитритного азота в 8 раз превышали ПДК, максимальные достигали уровня высокого загрязнения – 13 ПДК, повторяемость случаев превышения ПДК составляла 92 %. Нитритный азот являлся критическим показателем загрязненности воды.

На рис. 10 представлено распределение загрязняющих веществ по течению реки Оскол в 2002 году. Отчетливо просматривается влияние крупного промышленного города Старый Оскол на загрязнение реки.

В 2003 году наблюдалось увеличение содержания нитритного азота в воде р. Нежеголь в контрольных створах г. Шебекино до 4-6 ПДК, где в течение года зарегистрировано 3 случая ВЗ (11, 13, 17 ПДК), виновником которых был МУП «Водоканал», ОАО «Биохим». Снижение содержания нитритного азота отмечали в воде р. Осколец у гг. Губкин и Старый Оскол до уровня 2-5 ПДК, максимальные концентрации в 2003 г. не превышали 2-3 ПДК, нарушение нормативов наблюдалось в 50-67 % проб.

В воде рек Оскол и Осколец в черте и ниже г. Старый Оскол содержание легкоокисляемых органических веществ (по $БПК_5$) превышало нормативы: среднегодовое – в 2 раза, максимальное – в 3 раза. Река Короча в обоих створах г. Короча с учетом комплекса загрязняющих веществ характеризовалась разрядом «а» 3 класса качества (загрязненная).

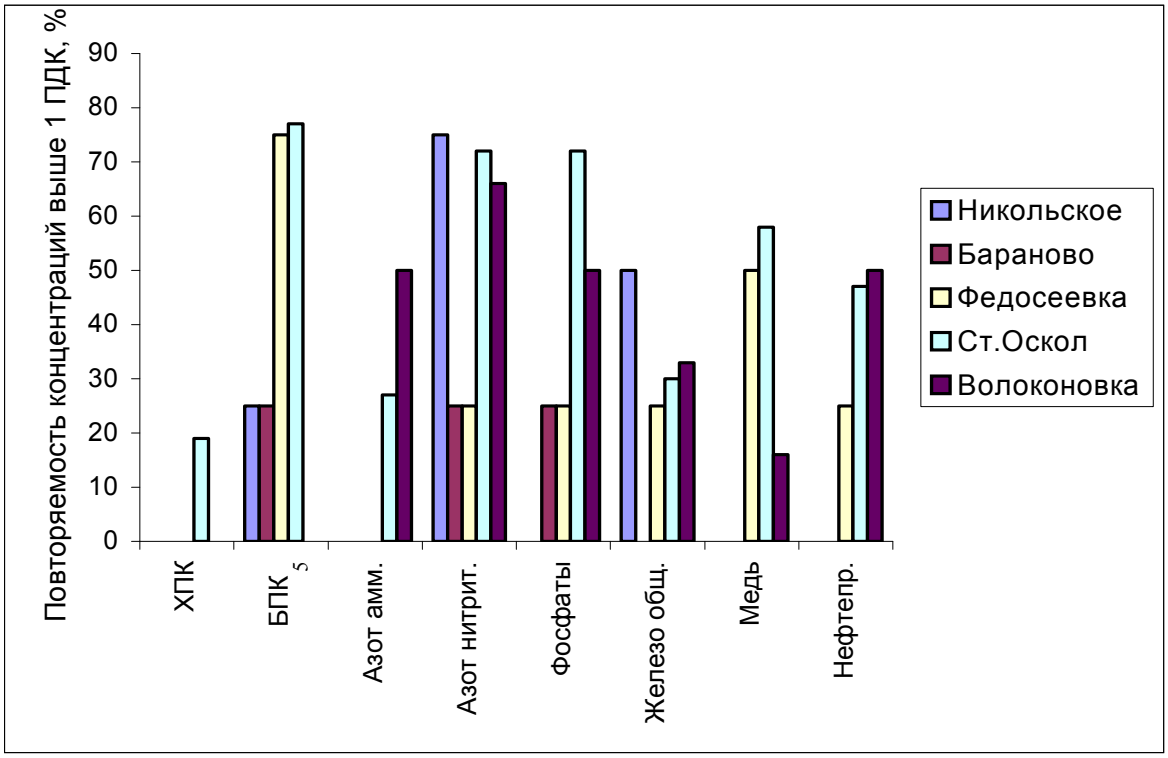


Рис. 10. Распределение загрязняющих веществ
по течению реки Оскол в 2002 году

Вода реки загрязнена в основном нефтепродуктами в среднем до 2 ПДК и нитритным азотом, содержание которого возросло от величин, не превышающих ПДК (2002 г), до уровня 3-4 ПДК. В течение года наблюдались 2 случая высокого загрязнения нитритным азотом – 13 и 17 ПДК, причиной являлись: сброс сточных вод районным производственным предприятием ЖКХ, неорганизованные сбросы, поверхностный сток. Вторым классом (слабозагрязненная) оценивалась вода р. Оскол выше г. Старый Оскол. В воде реки среднегодовое содержание нитритного азота и нефтепродуктов не превышало 2 ПДК, максимальное достигало 5-12 ПДК, частота случаев превышения ПДК составляла 54 и 46 % соответственно.

В 2003 г. по сравнению с 2002 г. качество поверхностных вод бассейна р. Северский Донец существенно не изменилось. Уменьшилась повторяемость высоких концентраций нитритного азота в 2,0 и нитратного азота в 3,1 раза; наметилась тенденция увеличения повторяемости высоких концентраций нефтепродуктов и соединений железа.

К наиболее характерным загрязняющим веществам поверхностных вод бассейна р. Северский Донец в 2003 г. относились нитритный азот, нефтепродукты, сульфаты и соединения меди.

По качеству вода притоков верхнего и среднего течения р. Дон в 2003 г., как и в предыдущие годы, была разнообразной и варьировала в широком диапазоне – от 2-го класса (слабозагрязненная) до разряда «а»

4 класса (грязная), но при этом наблюдалась тенденция ухудшения качества воды. Изменения в пределах одного разряда в сторону ухудшения произошли в 50 % створов, в сторону улучшения – в 4 % и практически не изменился класс качества в 46 % створов. Комплексная оценка качества воды притоков верхнего и среднего течения р. Дон свидетельствовала, что в 2003 г. преобладали воды 3-го класса качества разрядов «а» и «б» – 76 % створов (в 2002 г. – 62 %), в 2 раза уменьшилось число створов 2 класса качества – 14 % (28 % – в 2002 г.); увеличилось число створов 4 класса разряда «а» до 10 % (в 2002 г. – 2 %).

В 2003 г. 1-м классом качества не была оценена вода ни в одном створе притоков Дона (в 2002 г. – в 4-х створах). Несколько менее загрязненной, оцениваемой 2-м классом качества (слабозагрязненная) была вода р. Сосна выше и ниже г. Елец; р. Воронеж выше г. Липецк; р. Становая Ряса выше г. Чаплыгин; вдхр. Матырского выше г. Грязи; р. Матыра у с. Крутое; р. Хопер к юго-западу от г. Борисоглебск, значения УКИЗВ варьировали в диапазоне 0,89-1,98. В воде практически всех этих створов (за исключением р. Хопер), в основном за счет смыва загрязняющих веществ в период весеннего половодья, отмечался рост содержания соединений железа до уровня 2-4 ПДК при максимальных концентрациях 5-16 ПДК и росте повторяемости случаев превышения ПДК от полного отсутствия до 56-100 %. В воде большинства створов было повышено содержание нитритного азота в среднем до 2 ПДК. Наибольшее значение УКИЗВ (1,98) определялось для воды р. Сосна ниже г. Елец, загрязняемой в основном сточными водами МУП «Елецводоканал», где соединения железа определялись в каждой пробе, нитритный азот – в 95 % проб, максимальные концентрации достигали 11 и 17 ПДК соответственно.

В 2003 г. 4-м классом разряда «а» (грязная) оценивалась вода р. Черная Калитва ниже г. Россошь; вдхр. Воронежское 2,5 км ниже г. Воронеж. Значения УКИЗВ колебались в диапазоне 4,11-4,69. Количество загрязняющих веществ и показателей качества воды возросло от 5-8 до 8-10.

Наиболее высокое значение УКИЗВ (4,69) определялось для воды Воронежского водохранилища в створе 2,5 км ниже г. Воронеж. В 2003 г. в водохранилище возросло количество загрязняющих веществ от 8 до 10 из 15 учитываемых в комплексной оценке. Наблюдался рост в воде аммонийного азота и фенолов от значений ниже ПДК до 2-6 ПДК (максимальные концентрации достигали 7-9 ПДК) и рост повторяемости случаев превышения ПДК от 29-40 % до 71-100 %. По-прежнему осталась характерной для воды водохранилища загрязненность легкоокисляемыми органическими веществами (по $БПК_5$), нефтепродуктами и соединенями меди, среднегодовые концентрации которых составляли

2,5 и 4 ПДК, максимальные достигали 3,10 и 6 ПДК соответственно при повторяемости случаев превышения ПДК 86-100 %. Загрязненность воды водохранилища синтетическими поверхностно активными веществами перешла из устойчивой в характерную, повторяемость случаев превышения ПДК достигала 71 %, среднегодовая концентрация не превышала 2 ПДК. В 86 % проб обнаруживали соединения свинца, максимальная концентрация которого не превышала 22 ПДК. Основными источниками загрязнения воды Воронежского водохранилища являлись сточные воды АООТ «Воронежсинтезкаучук», АООТ «Воронежшина», объем загрязненных сточных вод которых в 2003 г. составлял 58903 и 4665 тыс $м^3$/год.

На рис. 11 показана частота случаев превышения ПДК отдельных загрязняющих веществ по р. Воронеж в 2002 году.

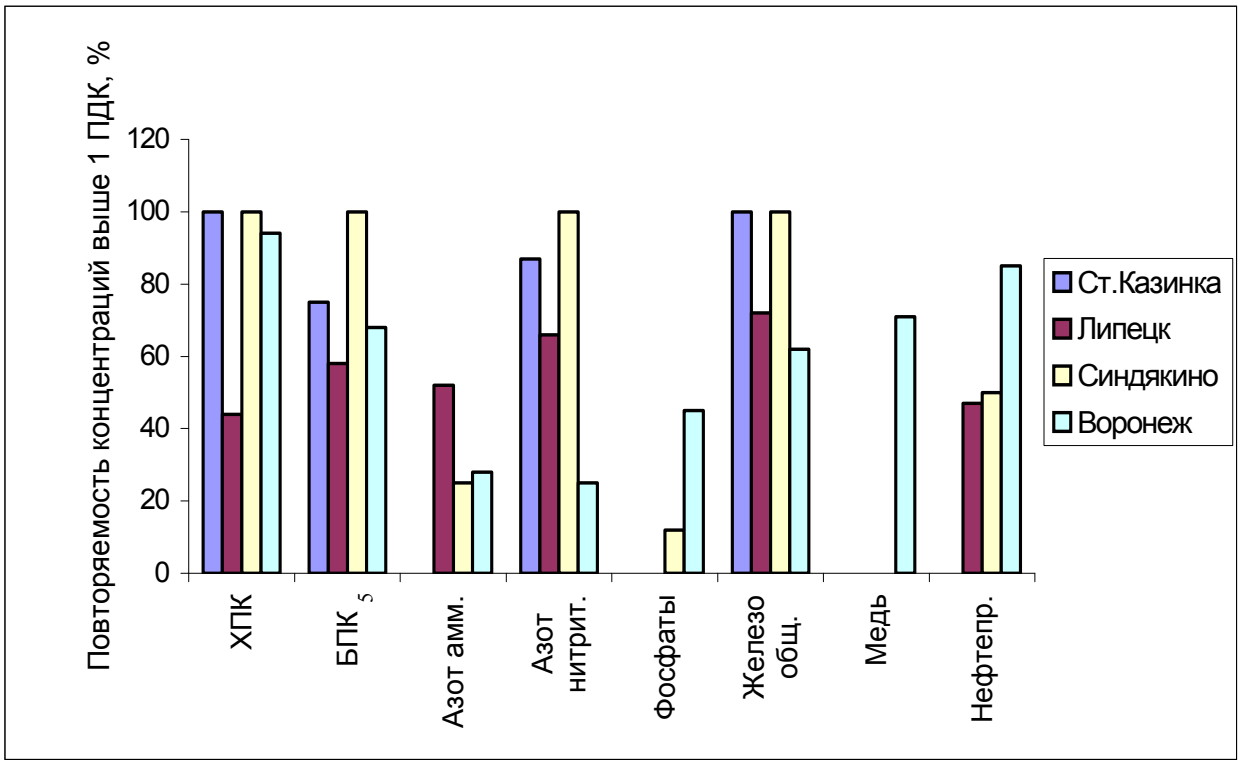


Рис. 11. Распределение загрязняющих веществ по р. Воронеж, Воронежскому водохранилищу в 2002 году

Характерными загрязняющими веществами воды р. Черная Калитва, загрязняемой сточными водами АООТ «Минудобрения» в объеме 2500 тыс. $м^3$/год, по-прежнему являлись легкоокисляемые органические вещества (по $БПК_5$), нефтепродукты, нитритный азот, сульфаты, соединения железа и меди, среднегодовые концентрации которых находились в пределах 2-3 ПДК, максимальные – 2-7 ПДК, повторяемость случаев превышения ПДК составляла 80 – 100 %. Комплексная оценка качества воды р. Сосна ниже г. Ливны, загрязняемой сточными водами МП «Во-

доканал», АООТ «Этанол», ЗАО «Ливныпромсахар» и АООТ «Промприбор», свидетельствовала об ухудшении качества воды, что выражалось в увеличении УКИЗВ от 2,09 до 4,26. Количество загрязняющих веществ также возросло от 5 до 9 из 13-14 учитываемых в комплексной оценке. Характерными загрязняющими веществами являлись нитритный азот, легкоокисляемые органические вещества (по $БПК_5$) и нефтепродукты, среднегодовые концентрации которых составляли 1-2 ПДК, максимальные не превышали 2-4 ПДК, повторяемость превышения ПДК составляла 50-100 %. Эпизодический характер носила загрязненность воды низкого уровня аммонийным азотом, соединениями меди и в единичных пробах обнаруживались фенолы, число случаев превышения ПДК составляло 33 и 17 %, среднегодовые концентрации были ниже (фенолы) или на уровне ПДК, за исключением соединений меди (6 ПДК).

Воды остальных притоков верхнего и среднего течения р. Дон по качеству характеризовались 3-м классом, разрядом «а» (загрязненная) – 40 % створов: р. Сосна в черте г. Елец; р. Воронеж в черте и ниже г. Липецк; р. Лесной Воронеж у г. Мичуринск; р. Становая Ряса ниже г. Чаплыгин; Матырское водхр. ниже г. Грязи, г. Липецк; р. Тихая Сосна выше г. Острогожск; р. Битюг в 3 км к востоку от р.п. Анна, выше г. Бобров; р. Хопер ниже г. Балашов, ниже г. Борисоглебск, в черте г. Новохоперск; р. Ворона у г. Кирсанов, г. Уварово; р. Савала у г. Жердевка) и разрядом «б» (очень загрязненная) – 36 % створов: р. Красивая Меча у г. Ефремов; р. Сосна выше г. Ливны; р. Труды с. Крутое; Воронежское вдхр. выше и в 7,5 км ниже г. Воронеж; р. Тихая Сосна у г. Алексеевка, ниже г. Острогожск; р. Битюг в 4 км к юго-востоку от р.п. Анна, ниже г. Бобров; р. Черная Калитва выше г. Россошь; р. Хопер выше г. Балашов; р. Ворона у г. Борисоглебск, значения УКИЗВ варьировали в пределах 2,02 – 2,95 и 2,86-3,90 соответственно.

Вода большинства притоков загрязнена нитритным азотом и соединениями железа на уровне 2-4 и 1-5 ПДК соответственно, максимальные концентрации достигали: нитритного азота – 8 ПДК в воде р. Ворона выше г. Кирсанов; соединений железа – 17 ПДК в воде Матырского вдхр. ниже г. Грязи. Загрязненность воды притоков р. Дон этими ингредиентами в большинстве случаев была характерной, в отдельных створах – устойчивой. При этом отмечался небольшой рост содержания железа в воде р. Матыра, вдхр. Матырское, р. Становая Ряса, р. Сосна в черте г. Елец, р. Воронеж в черте и ниже г. Липецк (до 3-5 ПДК); нитритного азота – в воде р. Лесной Воронеж выше г. Мичуринск, р. Ворона на участке г. Кирсанов – г. Уварово (до 3-4 ПДК). По нитритному азоту достигался критический уровень загрязненности воды в большинстве створов р. Ворона.

Наибольшая загрязненность воды нефтепродуктами и синтетическими поверхностно активными веществами была характерна для рек Ворона, Савала, Лесной Воронеж, для которых нарушение нормативов по содержанию этих ингредиентов фиксировалось во всех пробах воды, среднегодовые концентрации при этом не превышали 3-4 и 2 ПДК соответственно.

В 2003 году вода р. Хопер у г. Борисоглебск характеризовалась, как и в предыдущие годы, повышенным содержанием соединений меди в среднем до 2-3 ПДК (максимальное достигало 7 ПДК в черте г. Новохоперск), повторяемость случаев превышения ПДК составляла 40-60 %.

Вода р. Тихая Сосна загрязнялась сточными водами государственного межотраслевого предприятия ЖКХ в объеме 2863 тыс. $м^3$/год. В 2003 году, как и в предыдущие годы, критического уровня по степени устойчивости загрязненность воды достигала по нитритному азоту, среднегодовая концентрация которого почти не изменилась и составляла 3-5 ПДК, максимальные разовые концентрации были выше, чем в 2002 г., и достигали 11-16 ПДК. В 2003 г. в результате увеличения расхода воды и снижения содержания железа (от 0,5 до 0,2 т) в сточных водах ГМУП ВКХ г. Алексеевка несколько снизилась загрязненность воды р. Тихая Сосна соединениями железа до величин, не превышающих нормативы. Мало изменилось содержание в воде реки фенолов и нефтепродуктов и составляло 1-2 ПДК, максимальные концентрации не превышали 2-3 ПДК. Ниже по течению у г. Острогожск фенолы в воде не обнаруживались, в более загрязненном контрольном створе (ниже города) превышало нормативы среднегодовое и максимальное содержание нитритного азота в 2 и 10 раз, соединений меди в 3 и 6 раз, повторяемость случаев превышения ПДК составляла 85 и 77 % соответственно.

Уровень загрязненности воды нефтепродуктами несколько возрос в р. Ворона в черте г. Борисоглебск (до 3 ПДК); снизился в р. Аткара ниже г. Аткарск (до 2 ПДК); мало изменился в р. Труды, р. Битюг и вдхр. Воронежское, в 7 км ниже г. Воронеж (2-3 ПДК).

В последние годы наблюдалась хроническая загрязненность воды Воронежского водохранилища хлорорганическими пестицидами; во всех створах регистрировали случаи экстремально высокого загрязнения ДДТ 0,055 – 0,449 мкг/л и ДДЭ 0,111 – 0,197 мкг/л. Случаи ЭВЗ хлорорганическими пестицидами отмечались в воде р. Хопер в фоновом створе г. Борисоглебск и в черте г. Новохоперск: ДДТ – 0,371 и 0,073 – 0,117 мкг/л, ДДЭ – 0,114 мкг/л, причиной явился поверхностный сток.

На рис. 12 и 13 показано изменение качества поверхностных вод Белгородской, Липецкой и Воронежской областей за период 1996–2002 гг.

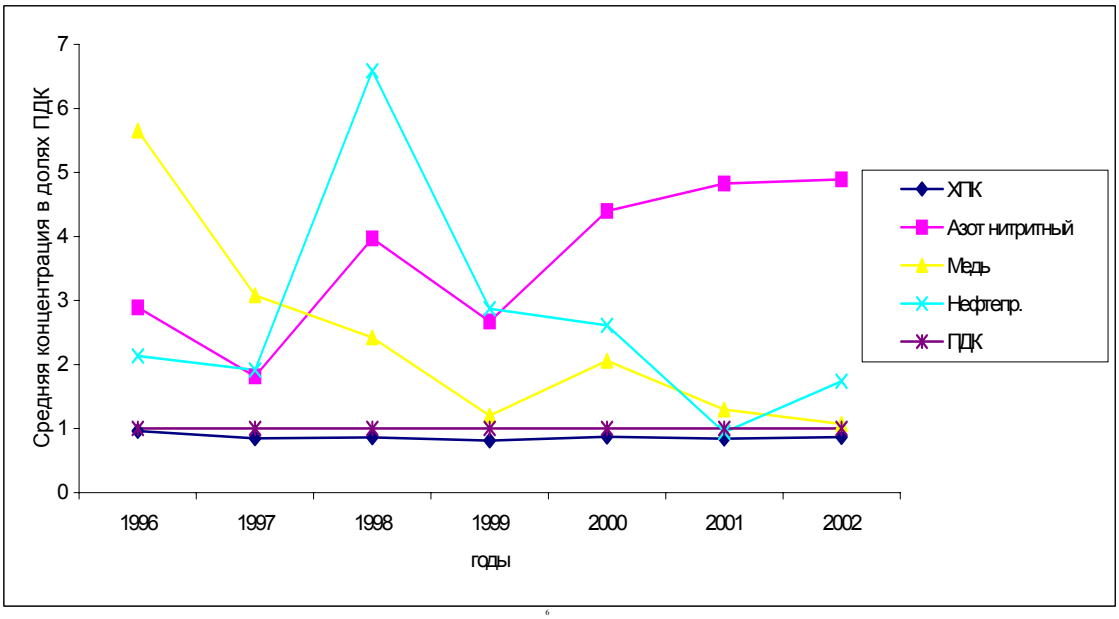


Рис. 12. Изменение качества поверхностных вод Белгородской области (бас. Днепра, Дона, Северского Донца)

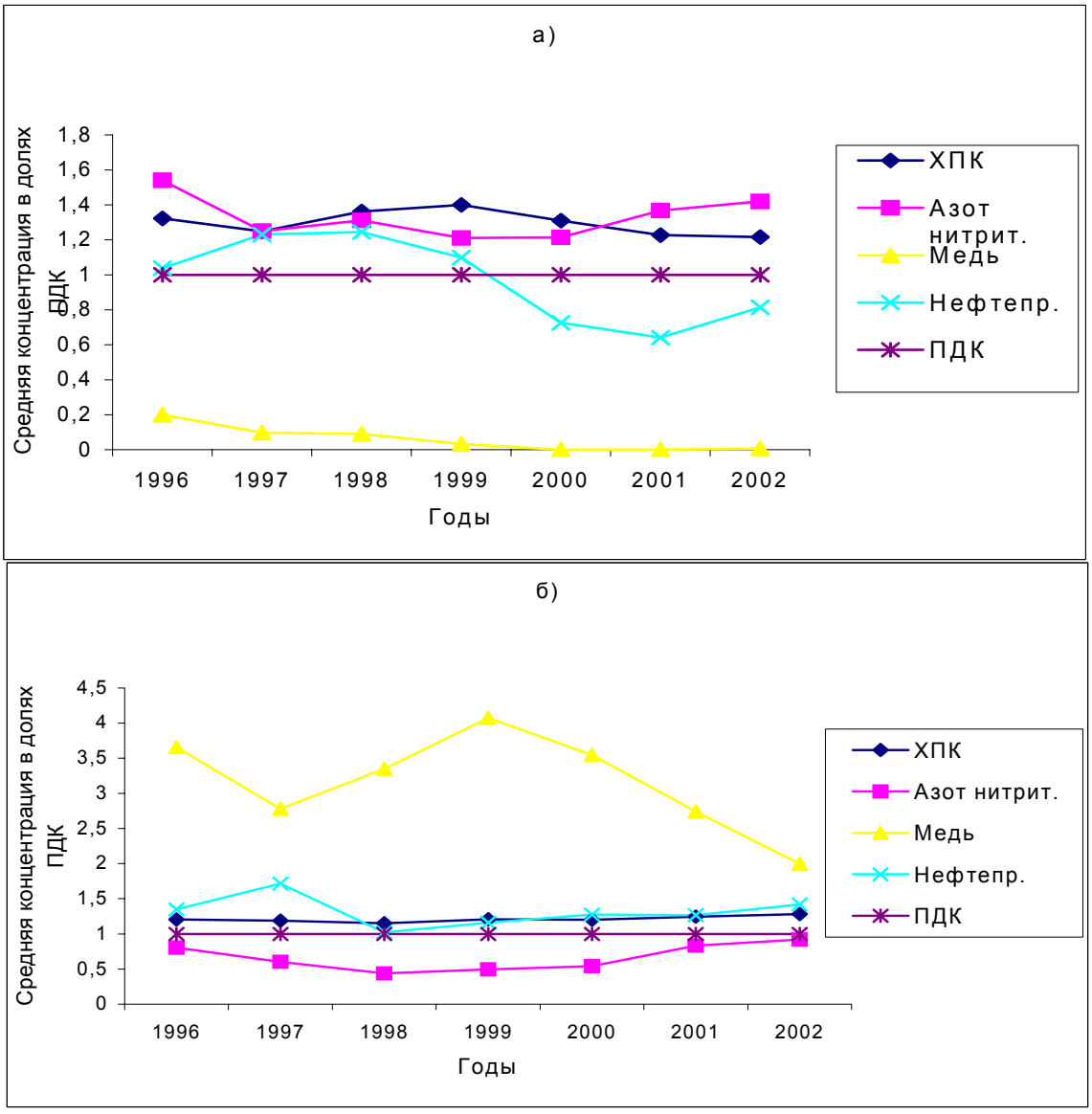


Рис. 13. Изменение качества поверхностных вод рек бассейна Дона на территории Липецкой (а) и Воронежской (б) областей

В целом реки Белгородской области более загрязнены по сравнению с реками соседних областей Черноземья. На рис.12, видно, что средние концентрации загрязняющих веществ превышают 2 ПДК по большинству определяемых ингредиентов, а для тяжелых металлов и нефтепродуктов, азота нитритного достигают в отдельные годы 5 ПДК.

Как положительный момент следует отметить, что по критериям «недостаточно очищенные сточные воды» и «объем сброса загрязненных сточных вод без очистки» Белгородская область имеет положительную тенденцию к снижению, что определяет ее наиболее благополучную ситуацию в сопоставлении с соседними регионами, что наглядно подтверждает анализ данных табл. 34.

Таблица 34

Сброс недостаточно очищенных
и загрязненных сточных вод без очистки в субъектах ЦФО в 2003 году

Субъект ЦФО (область)	Объем сброса загрязненных сточных вод без очистки, млн $м^3$	Сброс недостаточно очищенных сточных вод, млн $м^3$
Белгородская	0,03	10
Курская	0,23	38
Воронежская	0,3	174
Липецкая	0,12	137

4.2.3. Бассейн Каспийского моря

Бассейн реки Цна

В бассейн Каспийского моря входят бассейны рек, протекающих на территории Тамбовской области и впадающих в реку Цна, являющуюся притоком р. Мокши. Мокша впадает в р. Оку в 80 км юго-восточнее г. Касимова Рязанской области. Изучение химического состава поверхностных вод на территории Тамбовской области осуществляется на р. Цна у г. Тамбов, Моршанск и р. Лесной Тамбов у г. Рассказово на 6 водных объектах, 6 пунктах.

Водные объекты бассейна принимают сточные воды предприятий коммунальной, энергетической, легкой, нефтехимической и др. отраслей промышленности.

По сравнению с 2002 г. ухудшилось качество воды притоков р. Мокша – р. Лесной Тамбов – до разряда «а» и р. Цна – до разрядов «а» и «б» 3 класса. Негативное влияние сточных вод предприятий г.

Тамбов сказывалось на ухудшении качества воды р. Цна в контрольных створах по сравнению с фоновыми, ухудшаясь от «слабо загрязненной» до «загрязненной», что подтверждалось возрастанием значений УКИЗВ от 2,10 до 3,40.

Характерными загрязняющими веществами воды рек были нефтепродукты и нитритный азот. Загрязненность воды рек нефтепродуктами характеризовалась среднегодовыми значениями 3 ПДК, максимальными 3 ПДК и повторяемостью случаев превышения ПДК 100 %. Содержание нитритного азота превышало допустимое значение практически во всех пробах воды и достигало критического уровня загрязненности воды в контрольных створах пункта наблюдения р. Цна у г. Тамбов, где максимальные концентрации (11 ПДК) превышали уровень ВЗ, среднегодовые достигали 2-5 ПДК. В остальных створах наблюдений среднегодовые значения нитритного азота составляли 3-4 ПДК, максимальные – 7-9 ПДК.

На рис. 14 показано распределение загрязняющих веществ по реке Цна в 2002 году.

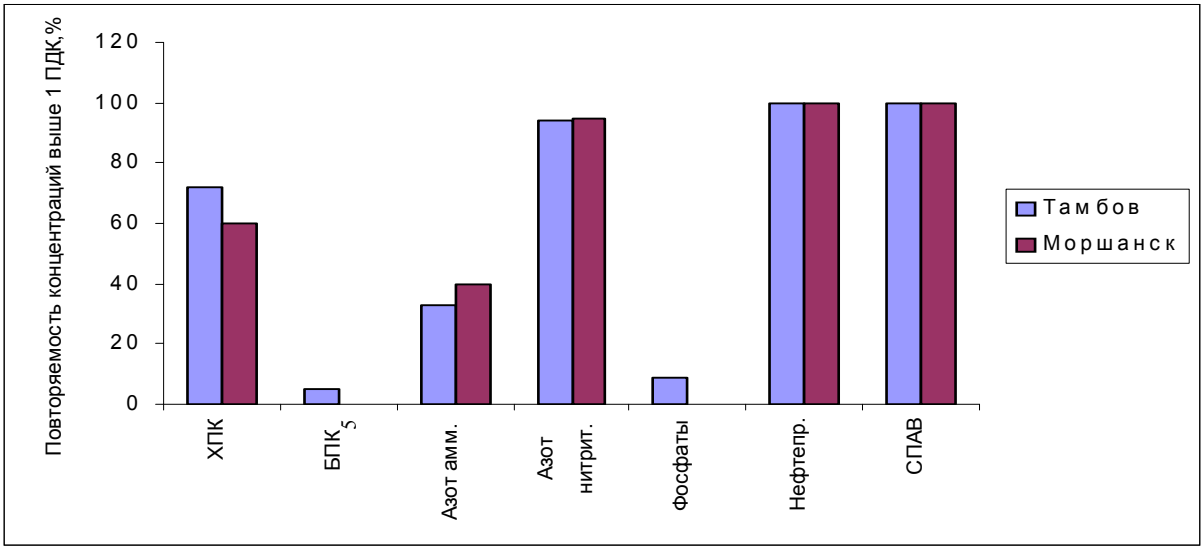


Рис. 14. Распределение загрязняющих веществ по р. Цна в 2002 году

В контрольных створах пунктов наблюдений р. Цна у г. Тамбов и р. Цна у г. Моршанск средний уровень загрязненности воды аммонийным азотом несколько превышал уровень ПДК, максимальный достигал 2 ПДК.

Средний уровень загрязненности р. Цна в указанных пунктах наблюдения превышал показатель ПДК в 100 % случаев наблюдений по нитритному азоту, нефтепродуктам, синтетическим поверхностно-активным веществам и в 10 % – по содержанию фосфатов.

Наименьшая повторяемость концентраций выше 1 ПДК характерна для легкоокисляемых органических веществ – 5 %. В воде этих створов

контроля среднегодовое содержание этих веществ изменялось от 2,10 до 2,21 мг/л, максимальное достигало 15 мг/л. Содержание остальных загрязняющих веществ в воде рек было ниже допустимых значений. На участке р. Цна в районе г. Тамбов содержание растворенного в воде кислорода в отдельных случаях снижалось до 5,14 – 4,94 мг/л. На рис.15 представлены характеристики загрязнения рек Тамбовской области.

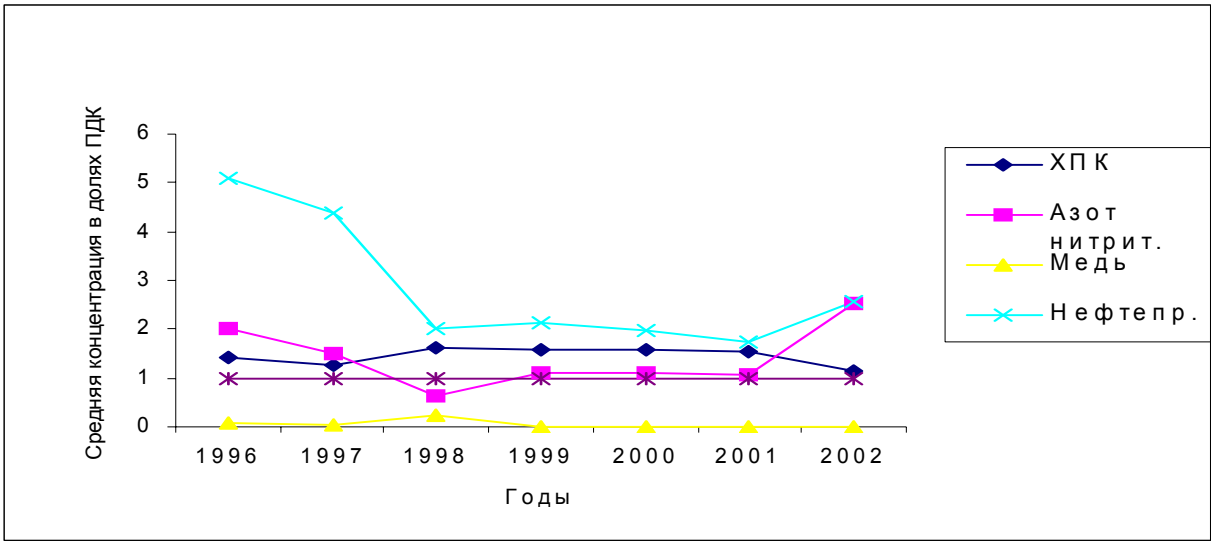


Рис. 15. Изменение качества поверхностных вод Тамбовской обл. (бас. Дона, Цны)

Анализируя изменения качества вод рек Тамбовской области в течение 1996 – 2002 гг. (рис. 15), отмечаем достаточно стабильный уровень загрязнения рек. Начиная с 1998 года в течение последних лет, по всем показателям уровень загрязнения рек изменяется несущественно.

Высокие темпы роста промышленности и сельского хозяйства, характерные для ЦЧО вызвали необратимые изменения в окружающей природной среде. По масштабам антропогенные преобразования давно превзошли естественные процессы. Рост численности населения, появление новых видов хозяйствования в пределах речного бассейна, интенсификация сельскохозяйственного производства ведут к усилению антропогенного давления, которое выражается в увеличении водопользования, водопотребления и в трансформации водотоков.

Для самой крупной реки региона – Дона отмечено значительное увеличение со стоком выноса органических веществ, соединений минерального азота, нефтепродуктов. Характерно загрязнение фосфорорганическими пестицидами. На рис. 16 схематически представлено загрязнение водоемов и водотоков региона.

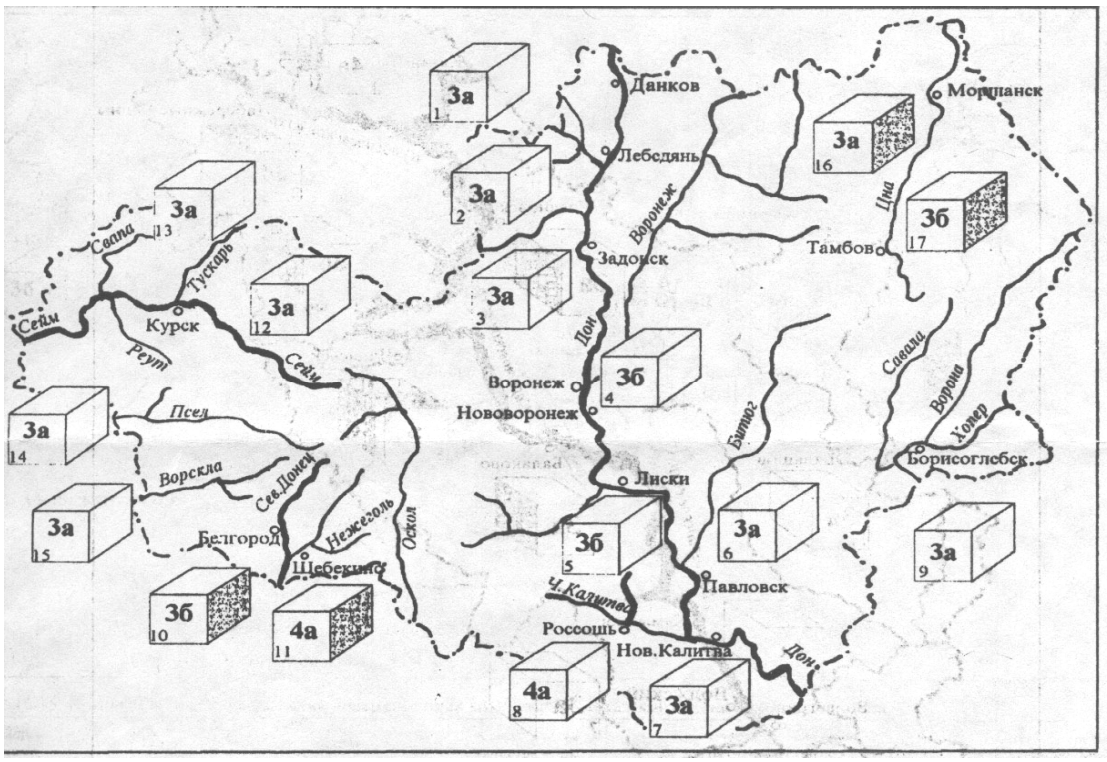


Рис. 16. Комплексная оценка качества поверхностных вод Центрально-Черноземного экономического района

Условные обозначения: 3-й класс: разряд «а» – «весьма загрязненная»; разряд «б» – «очень загрязненная»; 4-й класс: разряд «а» – «грязная»

№ по схе-ме	Водный объект, пункт, створ наблюдений	Класс, разряд качества воды	Критические показатели загряз-ненности воды
1	р. Дон, ниже г. Данков	3а	–
2	р. Дон, ниже г. Лебедянь	3а	–
3	р. Дон, ниже г. Задонск	3а	–
4	р. Дон, ниже г. Воронеж, ниже г.Нововоронеж	3б	–
5	р. Дон, ниже г. Лиски	3б	–
6	р. Дон, ниже г. Павловск	3а	–
7	р. Дон, ниже г. Новая Калитва	3а	–
8	р.Черная Калитва, ниже г. Рос-сошь	4а	–
9	р. Хопер, ниже г. Борисоглебск	3а	–
10	Вдхр. Белгородское, г. Белгород	3б	Нитритный азот
11	р. Нежеголь, ниже г. Шебекино	4а	Нитритный азот
12	р. Сейм, ниже г. Курск	3а	–
13	р. Тускарь, в черте г. Курск	3а	–
14	р. Псел, в черте г. Обоянь	3а	–
15	р. Ворскла, ниже с. Козинка	3а	–
16	р. Цна, ниже г. Моршанск	3а	Нитритный азот
17	р. Цна, ниже г. Тамбов	3б	Нитритный азот

Таким образом, в Центрально-Черноземном экономическом районе вода большинства водных объектов относится к 3-му классу качества, разрядам «а» и «б» и оценивается как «весьма» и «очень загрязненная». К 4-му классу, разряду «а» («грязная») относится вода р. Нежеголь, в 10,6 км ниже г. Шебекино, р. Черная Калитва (ниже г. Россошь).

Обобщая данные гидрохимических наблюдений на реках Центрально-Черноземного региона, можно отметить, что наиболее распространенными загрязняющими веществами в воде рек являются органические вещества (по $БПК_5$), соединения металлов (железа, меди, цинка), нефтепродукты. Данный факт характерен прежде всего для рек, несущих свои воды в сопредельные государства.

Количество перенесенных реками растворенных веществ уменьшается в следующей последовательности: минеральные, органические и биогенные вещества, нефтепродукты, соединения ряда металлов. Динамика выноса растворенных веществ в бассейнах отдельных рек имела сложный и неоднозначный характер. В результате природных и антропогенных воздействий наиболее подвержен изменению во времени сток минерального азота, фосфора, нефтепродуктов. Существенные изменения в выносе веществ чаще всего обусловлены возросшей антропогенной нагрузкой в бассейнах рек и лишь в отдельных случаях были связаны с увеличением водного стока рек.

4.3. Влияние загрязняющих веществ на здоровье

Вклад загрязнения окружающей среды и его отдельных видов в рост заболеваемости и смертности населения пока еще служит предметом дискуссии среди профессионалов, ввиду сложности взаимодействия многочисленных факторов влияния и трудностей выявления фактов заболеваний.

Действительно, воздействия загрязнений на организм весьма многообразны и зависят от их вида, концентрации (дозы), длительности и периодичности воздействия. В свою очередь реакция организма определяется индивидуальными особенностями, возрастом, полом, состоянием здоровья человека. В целом более уязвимы дети, больные, лица, работающие во вредных производственных условиях, курильщики. Все же многократно зарегистрированные и изученные явления повышенной смертности и заболеваемости в районах с высоким загрязнением свидетельствуют об очевидности и массовости такого воздействия от загрязнения окружающей среды.

В соответствии с оценками экспертов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) различают пять категорий реакций состояния

здоровья населения на загрязнение окружающей среды: повышение смертности, повышение заболеваемости, наличие функциональных изменений, превышающих и не превышающих норму, и относительно безопасное состояние.

Упомянутые категории можно рассматривать как относительные показатели, совокупно характеризующие состояние здоровья человека и состояние (качество) окружающей среды. Показателем здоровья, в первую очередь, является количество здоровья, т.е. средняя ожидаемая продолжительность жизни. Если иметь в виду этот показатель, то к числу наиболее важных факторов экологического риска относят:

– загрязнение атмосферы;

– загрязнение питьевой воды;

– загрязнение пищи.

По оценкам экспертов, загрязнение атмосферы сокращает продолжительность жизни в среднем на 3-5 лет, некачественная вода – на 2-3 года, острые пищевые отравления – на 1-2 года.

Огромные масштабы ущерба здоровью людей причиняет высокая концентрация возбудителей инфекционных заболеваний. Этот фактор обусловливает сокращение продолжительности жизни, по-видимому, на величину около одного года. По подсчетам специалистов, на территории России размещено свыше 4500 потенциально опасных объектов, в том числе 800 радиационно опасных. Поэтому к числу приоритетных вредных факторов также относятся электромагнитные поля, шумы, радиоактивное заражение среды.

В зависимости от дозы, времени и характера воздействия химических загрязнителей в организме человека развиваются острые или хронические отравления, а также имеют место отдаленные болезнетворные патологические процессы.

Кратковременное поступление (дни, недели) в организм больших количеств токсических веществ приводит к развитию клинически выраженного патологического процесса – острого отравления. Такие отравления подразделяются на легкие, средней тяжести и тяжелые. Последние иногда заканчиваются смертельным исходом.

Хронические отравления обусловлены систематическим или периодическим поступлением в организм сравнительно небольших количеств токсичных веществ. Эти отравления редко имеют ярко выраженную клиническую картину. Их диагностика весьма сложна, так как одно и то же вещество у одних лиц вызывает поражение печени, у других – кроветворных органов, у третьих – почек, у четвертых – нервной системы. Только незначительное число химических загрязнителей при воздействии в малых дозах вызывает строго специфический патологический процесс, подавляющее же большинство дает так называемый общетоксический эффект.

Под «отдаленными последствиями» или «отдаленным эффектом» влияния химических загрязнителей понимается развитие болезнетворных процессов и патологических состояний у индивидуумов, имевших контакт с химическими загрязнителями среды обитания в отдаленные сроки их жизни, а также в течение жизни нескольких поколений их потомства. Отдаленные эффекты объединяют широкую группу патологических процессов. Это прежде всего различные дегенеративные процессы, приводящие к атрофии тканей и являющиеся исходным субстратом хронических воспалительных процессов, например, в слизистых оболочках дыхательного и пищеварительного тракта. Патологические явления в нервной системе в более отдаленный после химических воздействий период вызывают такие болезни, как паркинсонизм, полиневриты, парезы и параличи, психозы; в сердечно-сосудистой системе – инфаркты, коронарную недостаточность и т.д.

Отдаленным эффектом с последствиями является канцерогенез (образование злокачественных новообразований), мутагенез (нарушения наследственности на генетическом уровне), гонадотропное (на органы размножения), эмбрионотропное (на внутриутробный плод) действие ядов.

О значении отдаленных эффектов можно судить по статистике смертности от сердечно-сосудистых патологий (около 50 %), злокачественных новообразований (около 20 %) в промышленно развитых странах. Частота этих заболеваний (особенно в странах с низким уровнем медицинской профилактики) в последние десятилетия имеет неуклонную тенденцию к росту.

Есть веские основания утверждать, что одной из главных причин тенденции роста числа заболеваний среди прочих факторов является химическое загрязнение. Так, установлена высокая специфичность поражения сосудов и сердца при действии сероуглерода в весьма низких концентрациях, определена высокая избирательная способность действия свинца на систему размножения, эфиров трихлорфеноксидуксусной кислоты на развивающийся плод и т.д. (табл. 35).

Таблица 35

Заболевания, которые могут быть связаны с загрязнением окружающей среды

Патология	Вид загрязнения окружающей среды
1	2
Болезни системы кровообращения	1. Состав питьевой воды: нитраты, хлориды, нитриты, жесткость воды. 2. Биогеохимические особенности местности: недостаток или избыток во внешней среде кальция, магния, ванадия, кадмия, цинка, лития, хрома, марганца, кобальта, бария, меди, стронция, железа.

Окончание табл. 35

1	2
Болезни нервной системы и органов чувств. Психические расстройства.	1. Биогеохимические особенности: высокая минерализация почвы и воды, хром. 2. Хлорорганические, фосфорорганические и другие пестициды.
Болезни органов пищеварения	1. Загрязнение окружающей среды пестицидами и ядохимикатами. 2. Недостаток или переизбыток микроэлементов во внешней среде. 3. Состав питьевой воды, жесткость воды.
Болезни крови и кроветворных органов	1. Биогеохимические особенности: недостаток или избыток хрома, кобальта, редкоземельных металлов. 2. Нитриты и нитраты в питьевой воде. 3. Загрязнение окружающей среды пестицидами и ядохимикатами.
Болезни кожи и подкожной клетчатки	Недостаток или избыток во внешней среде микроэлементов.
Болезни эндокринной системы, расстройство питания, нарушение обмена веществ	1. Избыток или недостаток во внешней среде свинца, йода, бора, кальция, ванадия, брома, хрома, марганца, кобальта, цинка, лития, меди, бария, стронция, железа, молибдена. 2. Жесткость питьевой воды.
Врожденные аномалии организма разной типологии	Загрязнение пестицидами и ядохимикатами.
Болезни мочеполовых органов	1. Недостаток или избыток во внешней среде цинка, свинца, йода, кальция, марганца, кобальта, меди, железа. 2. Жесткость питьевой воды.
Патология беременности	1. Загрязнение пестицидами и ядохимикатами. 2. Недостаток или избыток микроэлементов.
Новообразования органов пищеварения	1. Загрязнение пестицидами и ядохимикатами. 2. Биохимические особенности: недостаток или избыток магния, кобальта, цинка, редкоземельных металлов, меди. 3. Состав питьевой воды: хлориды, сульфаты, жесткость.
Новообразования мочеполовых органов	1. Загрязнение пестицидами и ядохимикатами. 2. Недостаток или избыток магния, кобальта, цинка, марганца, молибдена, меди.

Вопросы к главе 4

1. Дать характеристику питания и режима рек Центрально-Черноземного региона.

2. Каково влияние рельефа на режим рек и поверхностный сток в регионе?
3. Назовите основные источники загрязнения водоемов и водотоков ЦЧО.
4. Дать сравнительную характеристику загрязнения поверхностных вод по областям ЦЧО.
5. Какие загрязняющие вещества выносятся водами рек на Украину?
6. На примере реки Дон покажите, как изменяется качество воды вниз по течению, и определите, используя атласы географии России, как влияет производственная деятельность человека на загрязнение поверхностных вод.
7. С чем связаны случаи экстремально высокого загрязнения воды в реках и водоемах ЦЧО?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т. В. Гусева, Я. П. Молчанова, Е. А. Заика и др. – СПб. : Эколайн, 2000. – 127 с.

2. ГОСТ 1030-81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Полевые методы анализа. – Введ. 1981–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1981. – 7 с.

3. ГОСТ 17.1.1.01-77 (СТ СЭВ 3544-82). Использование и охрана вод. Основные термины и определения. – Введ. 1978–10–07. – М. : Б.и., 1978. – 18 с. – (Охрана природы. Гидросфера). – Изм. № 1, утв. в апр. 1984 г. (ИУС № 8 1983).

4. ГОСТ 17.1.3.07-82. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. – Введ. 1983–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1982. – 12 с. : табл. – (Охрана природы). – (Гос. стандарт Союза ССР).

5. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – Введ. 1986–01–07. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 15 с. – (Охрана природы. Гидросфера). – (Гос. стандарт Союза ССР).

6. ГОСТ 24481-80. Вода питьевая. Отбор проб. – Взамен ГОСТ 4979-49 в части отбора проб питьевой воды ; введ. 1982–01–01. – М. : Госкомстандарт, 1984. – 6 с. – (Гос. стандарт Союза ССР).

7. ГОСТ 24902-81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Общие требования к полевым методам анализа. – Введ. 1983–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1984. – 22 с. : табл. – (Гос. стандарт Союза ССР). – Изм. № 1 (ИУС № 2 1988).

8. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. – Взамен ГОСТ 17.1.3.03-77 ; введ. 1986–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 12 с. : табл. – (Гос. стандарт Союза ССР). – Изм. № 1 (ИУС № 11 1988).

9. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. – Взамен ГОСТ 2874-73 ; введ. 1984–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1982. – 7 с. – (Гос. стандарт Союза ССР).

10. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. – Взамен ГОСТ 3351-46 ; введ. 1975–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 8 с. : табл. – (Гос. стандарт Союза ССР). – Изм. № 1 (ИУС № 5 1985).

11. ГОСТ 4212-76. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. – Взамен ГОСТ 4212-62 ; введ. 1977–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1993. – 34 с. : табл. – (Гос. стандарт Союза ССР). – (ИУС № 2 1980, № 8 1987).

12. ГОСТ 4919.1-77. Реактивы и особо чистые вещества. ГОСТ 4919.2-77. Методы приготовления растворов индикаторов и буферных растворов : сб. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 63 с. – (Гос. стандарт Союза ССР).

13. ГОСТ 4979-49. Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб. – Введ. 1949–10–01. – М. : Изд-во Всесоюз. ком. стандартов при Совете М-ов Союза ССР, 1949. – 3 с.

14. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. – Введ. 1998–12–17. – М. : Госстандарт России, 2001. – 15 с.

15. Данилова, Ю. А. Биоиндикация состояния пресного водоема : иллюстрированная методика / Ю. А. Данилова, А. Р. Ляндзберг, А. Г Муравьев. – СПб. : Кристмас+, 1999. – 6 с.

16. Качество поверхностных вод РФ : ежегодник-2003. – СПб. : Гидрометеоиздат, 2005 – 426 с.

17. Крымская, О. В. Качество вод в реках Центрально-Черноземного региона : учеб. пособие для студентов ун-тов : в 2 ч. / О. В. Крымская, М. Г. Лебедева ; под ред. Г.Н. Григорьева. – Белгород : Политера, 2004. – Ч. 2. – 105 с. : ил., табл.

18. Линник, П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л. : Гидрометеоиздат, 1986. – 276 с.

19. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1984. – 448 с.

20. Методические указания по принципам организации системы наблюдений и контроля за качеством воды водоемов и водотоков на сети Госкомгидромета в рамках ОГСНК. – Л. : Гидрометеоиздат, 1984. – 39 с.

21. Методы биоиндикации и биотестирования природных вод / под ред. В. А. Брызгало, Т. А. Хоружей. – Л. : Гидрометеоиздат, 1989. – Вып. 2. – 276 с.

22. Митчелл, М. Показатели качества воды : полевое руководство по мониторингу качества воды : сокр. пер. с англ. / М. Митчелл, У. Стапп. – СПб. : Прозрачные воды Невы, 1995.

23. Мониторинг, контроль, управление качеством окружающей среды : науч. и учеб.-метод., справ. пособие : в 3-х ч. / А. И. Потапов, В. Н. Воробьев, Л. Н. Карлин, А.А. Мозалевский. – СПб. : Изд-во РГГМУ, 2002. – Ч. 1. Мониторинг окружающей среды. – 432 с.

24. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах : контроль и оценка влияния / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. – М. : Мир, 1987. – 195 с.

25. Муравьев, А. Г. Оценка экологического состояния природно-антропогенного комплекса: учеб. пособие / А. Г. Муравьев. – 2-е изд., расшир. и доп. – СПб. : Кристмас+, 2000. – 118 с.

26. Муравьев, А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А. Г. Муравьев. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб. : Кристмас+, 2000. – 229 с. : ил., табл.

27. Никаноров, А. М. Гидрохимия : учеб. для вузов по спец. «Гидрология суши» / А. М. Никаноров. – СПб. : Гидрометеоиздат, 2001. – 444 с.

28. Никаноров, А. М. Научные основы мониторинга качества вод / А. М. Никаноров. – СПб. : Гидрометеоиздат, 2005. – 576 с.

29. Нормативные данные по предельно допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды : доп. 1 : справ. материал. – СПб. : Крисмас +, 1997. – 277 с.

30. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды, водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М. : Изд-во ВНИРО, 1999. – 304 с.

31. Петин, А. Н. Малые водные объекты и их экологическое состояние : учеб.-метод. пособие / А. Н. Петин, Н. С. Сердюкова, В. Н. Шевченко. – Белгород : Изд-во БелГУ, 2005. – 238 с. : ил., табл.

32. РД 52.18.595-96. Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды : введ. в действие 01.05.98 / разраб. НПО «Тайфун», ГГО, ГХИ, ГОИН, ИГКЭ // Справочная правовая система «Консультант Плюс». Разд. «Законодательство». Информ. банк «Эксперт-приложение».

33. РД 52.24.268-88. Система контроля точности результатов измерений показателей загрязненности контролируемой среды : метод. указания. – Л. : Гидрометеоиздат, 1986.– 30 с.

34. РД 52.24.309-92. Охрана природы. Гидросфера. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Роскомгидромета : метод. указания. – СПб. : Гидрометеоиздат, 1992. – 64 с.

35. РД 52.24.464-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка в водах денситометрическим методом с реактивной индикаторной бумагой : введ. в действие с 01.01.95 / разраб. ГХИ. – Ростов н/Д.

36. РД 52.24.465-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации меди в водах денситометрическим методом с реактивной индикаторной бумагой : введ. в действие 01.01.95 / разраб. ГХИ. – Ростов н/Д.

37. РД 52.24.466-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в водах денситометрическим методом с реактивной индикаторной бумагой : введ. в действие 01.01.95 / разраб. ГХИ. – Ростов н/Д.

38. РД 52.24.509-96. Порядок проведения работ по контролю качества гидрохимической информации : метод. указания. – СПб. : Гидрометеоиздат, 1999. – 55 с.

39. РД 52.24.609-99. Методические указания. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях / Гидрохим. ин-т . – СПб. : Гидрометеоиздат, 2001. – 23 с.

40. РД 52.24.620-2000. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Организация и функционирование подсистемы мониторинга антропогенного эвтрофирования пресноводных экосистем : введ. в действие 04.01.01 / разраб. ГХИ Федер. службы России по гидрометеорологии и мониторингу окруж. среды. – СПб. : Гидрометеоиздат, 2001. – 40 с.

41. РД 52.24.643-2002. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателями : метод. указания. – СПб. : Гидрометеоиздат, 2004. – 50 с.

42. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / под ред. В. А. Абакумова. – СПб. : Гидрометеоиздат, 1992. – 318 с.

43. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А. Д. Семенова. – Л. : Гидрометеоиздат, 1977. – 541 с.

44. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – Введ. 25.10.96. – М. : Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 111 с. – (Федер. сан. правила, нормы и гигиен. нормативы).

45. СанПиН 42-123-5317-91. Санитарно-гигиенические нормы, предельно допустимые концентрации (ПДК), ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) пестицидов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также методы их определения / М-во здравоохранения СССР // Нормативные материалы по контролю качества воды : сб. материалов. – М., 1992. – С. 2-43.

46. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения / М-во здравоохранения СССР, Главное санитарно-эпидемиол. упр. // Санитарно-экологические нормативы качества воды : сб. материалов. – М., 1992. – С. 2-70.

47. Справочник по гидрохимии / под ред. А. М. Никанорова. – Л. : Гидрометеоиздат, 1989. – 392 с. : ил.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Приготовление контрольных шкал образцов окраски для визуального колориметрирования

Контрольные шкалы образцов окраски для визуального колориметрирования приготавливают с использованием эталонных растворов, иногда называемых «стандартными сериями».

Эталонные окрашенные растворы приготавливают заблаговременно в лабораторных условиях накануне, либо за несколько дней до предполагаемых работ в полевых или лабораторных условиях. Контрольные шкалы могут быть двух видов:

1) в виде колориметрических пробирок или склянок (в зависимости от того, как предусмотрено выполнение определения) с эталонными растворами, воспроизводящими окраску проб с заданными концентрациями анализируемых компонентов;

2) в виде воспроизведенной художественным способом шкалы окрасок, максимально соответствующих окраскам эталонных растворов.

В отдельных случаях удобно заблаговременно приготовить растворы солей-стандартов, а растворы реактивов (индикаторов) добавлять в полевых или лабораторных условиях перед выполнением анализов проб.

Приготовление контрольных шкал требует достаточной подготовленности и навыков химико-аналитической работы в лабораторных условиях, соблюдения правил техники безопасности при работе с кислотами и химическими реактивами.

Эталонные растворы приготавливают согласно данным приведенных ниже алгоритмических таблиц при общем порядке операций, описанном при выполнении соответствующих определений. Для снижения трудоемкости работ эталонные растворы могут приготавливаться не для всех концентраций, а для того их интервала, где наиболее вероятен результат определения значения анализируемого показателя.

Растворы для приготовления стандартных серий должны быть использованы в день их приготовления, если иное не оговорено в описании соответствующей методики.

При использовании эталонных растворов следует учитывать сроки их годности (устойчивости).

Приведенные ниже методики приготовления эталонных растворов, содержащих в единице объема определенное количество заданного компонента, изложены в соответствии с ГОСТ 4212-76 [36].

Оборудование, реактивы и растворы, необходимые для приготовления эталонных растворов

Оборудование:

1) оборудование, приведенное при описании анализа;

2) колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 10 мл, 100 мл и 1000 мл;

3) весы аналитические ВЛР-200 или другого типа ;

4) pH-метр любой марки;

5.) шкаф сушильный любого типа, обеспечивающий регулировку и поддержание температуры в диапазоне 100-150 °С.

Реактивы и растворы.

1) реактивы, растворы и индикаторы, используемые при выполнении анализов;

2) реактивы-стандарты, приведенные в табл. 1, а также дополнительные реактивы и растворы.

Таблица 1

Реактивы-стандарты для приготовления контрольных шкал

Стандартизуемый компонент	Наименование и формула реактива	Предварительная подготовка реактива перед использованием
1. Аммоний, нитрат	Аммония нитрат NH_4NO_3	Высушивают до постоянной массы при 105° С
2. Аммоний, хлорид	Аммония хлорид NH_4Cl	Высушивают до постоянной массы при 105° С
3. Водородный показатель (pH), фосфаты	Натрий фосфорнокислый двузамещенный Na_2HPO_4	Высушивают до постоянной массы при 120° С
4. Железо (II)	Соль Мора – двойная соль сульфата железа (II) и аммония 6-водная $FeSO_4x(NH_4)_2SO_4x6H_2O$	
5. Кальций	Кальция хлорид плавленый $CaCl_2$	
6. Медь (металлы), сульфат	Меди (2) сульфат 5-водный $CuSO_4x5H_2O$	
7. Нитрит	Натрия нитрит $NaNO_2$	Высушивают до постоянной массы при 150°С
8. Свинец (металлы)	Свинца ацетат 3-водный $Pb(CH_3COO)_2x3H_2O$	
9. Фторид	Натрия фторид NaF	
10. Активный хлор	Гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2$	
11. Цинк (металлы), нитрат	Цинка нитрат 6-водный $Zn(NO_3)_2x6H_2O$	

Допускается приготовление растворов из других солей одноименного катиона (аниона), исходя из требуемой массовой концентрации и с учетом содержания в препарате основного компонента.

Дополнительные реактивы и растворы:

1. Вода дистиллированная.

2. Вода дистиллированная, очищенная от металлов.

3. Раствор серной кислоты, 0,001 г-экв/л.
4. Раствор серной кислоты, 16 %.
5. Кислота азотная концентрированная.

Приготовление серий эталонных растворов

Приготовление растворов общего железа в форме катионов железа (II)

Приготовление основного раствора соли Мора. Навеску (0,7020±0,0010) г соли Мора, взвешенную на аналитических весах, растворяют в 20-30 мл слабого раствора серной кислоты в дистиллированной воде (содержащей 0,4 мл раствора серной кислоты с массовой долей 16 % (приготавливают, смешивая 9,7 мл концентрированной серной кислоты и 93 мл дистиллированной воды ***(соблюдать меры безопасности!)***) и доводят объем смеси дистиллированной водой до 100 мл. Полученный раствор соли Мора содержит 1,00 мг катиона железа (II) в 1 мл (1000 мкг/мл).

Приготовление стандартных растворов соли Мора.

Раствор с концентрацией 10 мкг/мл: 1,0 мл основного раствора с помощью пипетки помещают в мерную колбу и доводят объем раствора до 100 мл раствором серной кислоты с концентрацией 0,001 г-экв/л.

Раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл: 10,0 мл стандартного раствора с концентрацией 10 мкг/мл с помощью пипетки помещают в мерную колбу и доводят объем раствора до 100 мл раствором серной кислоты с концентрацией 0,001 г-экв/л (приготавливают из фиксанала либо смешивают 5,3 мл концентрированной серной кислоты (200-300 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора до 1000 мл (таким образом получают раствор с концентрацией 0,1 экв/л). При последующем разбавлении полученного раствора в 100 раз получают раствор с концентрацией 0,001 г-экв/л.

Шкалу эталонных растворов приготавливают по алгоритму, приведенному в табл. 2.

Эталонные растворы общего железа стабильны в течение 3 месяцев при условии их хранения в герметично закрытых пробирках в затемненном прохладном месте.

Таблица 2

Алгоритм приготовления шкалы эталонных растворов общего железа

Наименование раствора и порядок его использования	Количество раствора, мл									
	Номер эталонного раствора (пробы)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Стандартный раствор соли Мора с концентрацией:										
1,0 мкг/мл	–	1	2	2.5	3	4	5	7	–	–
10 мкг/мл	–	–	–	–	–	–	–	–	1,5	6,8
Дистиллированная вода	8,3	7,3	6,3	5,8	5,3	4,3	3,3	1,3	7,3	6,8

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Раствор солянокислого гидроксиламина	По 0,2 мл в каждую пробу									
Ацетатный буферный раствор	По 1,0 мл в каждую пробу									
Раствор ортофенантролина	По 0,5 мл в каждую пробу									
Содержание железа (II) в пробе объемом 10 мл, мкг	0	1	2	2,5	3	4	5	7	10	15
Концентрация железа (II), мг/л	0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7	1	1,5

Приготовление растворов нитрит-аниона.

Приготовление основного раствора нитрит-аниона. Взвешенную на аналитических весах навеску (1,500±0,0010) г нитрита натрия, предварительно высушенного до постоянной массы при 150 °С, помещают в мерную колбу растворяют в 200-300 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Полученный раствор содержит 1,00 мг/мл нитрит-аниона (1000 мкг/мл).

Приготовление стандартных растворов нитрит-аниона.

Раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл: 1,0 мл основного раствора помещают с помощью пипетки в мерную колбу и доводят объем раствора до 1000 мл дистиллированной водой.

Раствор с концентрацией 0,10 мкг/мл: 1,0 мл раствора с концентрацией 1,0 мкг/мл помещают в мерную колбу и доводят объем раствора до 10 мл дистиллированной водой.

Шкалу эталонных растворов приготавливают по алгоритму, приведенному в табл. 3. Эталонные растворы нитрит-аниона стабильны в течение рабочего дня (6-8 часов).

Таблица 3

Алгоритм приготовления шкалы эталонных растворов нитрит-аниона

Наименование раствора и порядок его использования	Количество раствора, мл							
	Номер эталонного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандарт. р-р нитрита натрия с концентрацией:								
1,0 мкг/мл	–	0,50	1,00	–	–	–	–	–
10 мкг/мл	–	–	–	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Вода дистиллированная	5,00	4,50	4,00	4,75	4,50	4,00	2,50	–
Реактив Грисса	По одной упаковке (0,05) в каждую пробу							

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание нитрит-аниона в пробе объемом 5 мл, мкг	0,00	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00
Концентрация нитрит-аниона в пробе, мг/л	0,00	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00

Приготовление растворов нитрат-аниона

Приготовление основного раствора нитрат-аниона. Взвешенную на аналитических весах навеску (1,2910-0,0010) г нитрата аммония либо (1,6300-0,0010) г нитрата калия, предварительно высушенных до постоянной массы при 100-105°С, помещают в мерную колбу, растворяют в 200-300 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Полученный раствор содержит 1,00 мг/мл нитрат-аниона.

Приготовление раствора нитрат-аниона с концентрацией 0,10 мг/мл: 1,0 мл основного раствора помещают с помощью пипетки в мерную колбу и доводят до 10 мл дистиллированной водой.

Шкалу эталонных растворов приготавливают по алгоритму, приведенному в табл. 4.

Таблица 4

Алгоритм приготовления шкалы эталонных растворов нитрат-аниона

Наименование раствора и порядок его использования	Количество раствора, мл									
	Номер эталонного раствора (пробы)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартный раствор хлорида аммония, с концентрацией:										
1,0 мкг/мл	–	–	–	0,15	0,20	0,30	0,40	0,45	0,50	0,60
10 мкг/м	–	0,50	1,00	–	–	–	–	–	–	–
Раствор салициловой кислоты	По 5 капель в каждую пробу									
Серная кислота концентриров.	По 0,5 мл в каждую пробу									
20%-ный раствор гидроксида натрия	По 5,0 мл в каждую пробу									
Дистиллированная вода	Доведение до метки «10 мл»									
Содержание железа (II) в пробе объемом 10 мл, мкг	0	50	100	150	200	300	400	450	500	600
Концентрация железа (II), мг/л	0	5	10	15	20	30	40	45	50	60

Эталонные растворы нитрат-аниона стабильны в течение 3 месяцев при условии их хранения в герметично закрытых пробирках в затемненном прохладном месте.

Приготовление растворов катиона аммония.

Приготовление основного раствора. Взвешенную на аналитических весах навеску (2,9650±0,0010) г хлорида аммония, предварительно высушенного до постоянной массы при 100-105°С, помещают в мерную колбу, растворяют в 200-300 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Полученный раствор содержит 1,00 мг/мл катиона аммония.

Приготовление стандартных растворов. Раствор с концентрацией 10 мкг/мл: 1,0 мл основного раствора помещают с помощью пипетки в мерную колбу и доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор с концентрацией 1 мкг/мл: 1,0 мл раствора с концентрацией 10 мкг/мл помещают с помощью пипетки в мерную колбу и доводят до 10 мл дистиллированной водой.

Шкалу эталонных растворов приготавливают по алгоритму, приведенному в табл. 5.

Эталонные растворы катиона аммония стабильны в течение рабочего дня (6-8 часов).

Таблица 5

Алгоритм приготовления шкалы эталонных растворов катиона аммония

Наименование раствора и порядок его использования	Количество раствора, мл								
	Номер эталонного раствора								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандартный раствор хлорида аммония с концентрацией: 1,0 мкг/мл 10 мкг/мл	– –	0,50 –	1,00 –	2,00 –	3,50 –	– 0,50	– 0,75	– 1,00	– 1,50
Вода дистиллированная	4,00	3,50	3,00	2,00	0,50	3,50	3,25	3,00	2,50
Реактив Несслера	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Содержание аммония в пробе объемом 5 мл, мкг	0,00	0,50	1,00	2,00	3,50	5,00	7,50	10,00	15,00
Концентрация аммония, мг/л	0,00	0,10	0,20	0,40	0,70	1,00	1,50	2,00	3,00

Приготовление растворов суммы тяжелых металлов.

Приготовление основного раствора суммы тяжелых металлов. Основной раствор суммы тяжелых металлов готовят из смеси солей или металлов цинка, меди и свинца в молярных соотношениях 3:1:1. С этой целью в мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают взвешенные на аналитических весах

навески (1,7741±0,0010) г нитрата цинка 6-водного, (0,4994±0,0010) г сульфата меди (II) 5-водного и (0,7579±0,0010) г ацетата свинца 3-водного (либо эквивалентные им количества металлических цинка, меди и свинца – 0,390 г, 0,127 г и 0,414 г соответственно). В колбу мерным цилиндром приливают 20 мл концентрированной азотной кислоты ***(осторожность при выполнении операции!)*** и после растворения солей (металлов) добавляют дистиллированную воду до метки. Полученный раствор имеет концентрацию 0,01 г-моль/л по умме металлов.

Основной раствор устойчив в течение 3 месяцев.

Приготовление стандартного раствора. Вспомогательный раствор: 1,0 мл основного раствора помещают с помощью пипетки в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавляют до метки дистиллированную воду, очищенную от металлов обработкой раствором дитизона. Полученный раствор имеет концентрацию 0,0001 г-моль/л и должен быть использован в течение рабочего дня.

Стандартный раствор: 1,0 мл вспомогательного раствора (0,0001 г-моль/л) помещают с помощью пипетки в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавляют до метки дистиллированную воду, очищенную от металлов. Стандартный раствор имеет концентрацию 0,000001 г-моль/л ($1x10^6$ мг-моль/мл) и должен быть использован в течение рабочего дня.

Шкалу эталонных растворов приготавливают по алгоритму, приведенному в табл. 6. Экстракцию раствором дитизона проводят в делительной воронке, после расслоения жидкостей органический слой сливают в колориметрическую пробирку.

Эталонные растворы суммы тяжелых металлов стабильны в течение рабочего дня (6-8 часов).

Таблица 6

Алгоритм приготовления шкалы эталонных растворов суммы металлов

Наименование раствора и порядок его использования	Количество раствора, мл						
	Номер эталонного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор суммы металлов с концентрацией: 1×10 мг-моль/мл		2,5	5	7,5	12,5	20	25
Вода дистиллированная очищенная	25,00	22,50	20,00	17,50	12,50	5,00	
Буферный раствор	По 1,0 мл в каждую пробу						
Раствор дитизона	По 2,0 мл в каждую пробу						
Раствор очищенного аммиака	По 2 капли в каждую пробу						
Содержание суммы металлов в пробе объемом 25 мл, мг-моль/мл $\times 10^6$	0	2,5	5	7,5	12,5	20	25
Концентрация суммы металлов, мг-моль/л $\times 10^4$	0	1	2	3	5	8	10

Приготовление буферных эталонных растворов.

Приготовление раствора фосфата натрия двузамещенного (0,2 г-моль/л). Взвешенную на аналитических весах навеску (28,3920±0,0001) г без-

водного фосфата натрия двузамещениого, предварительно высушенного до постоянной массы при (120±5)°С **(не допускать расплавления соли!)**, помещают в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в небольшом (200-300 мл) количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Для стабилизации раствора к нему добавляют 3-4 капли толуола. Полученный раствор имеет концентрацию 0,2 г-моль/л.

Приготовление раствора лимонной кислоты (0,1 г-моль/л). Взвешенную на аналитических весах навеску (21,0140±0,0001) г кислоты лимонной 1-водной помещают в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в 200-300 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл. Полученный раствор имеет концентрацию 0,1 г-моль/л.

Приготовление буферных растворов. Буферные растворы приготавливают согласно табл. 7 для такого диапазона значений водородного показателя, который наиболее характерен (вероятен) для контролируемых сред.

Таблица 7

Состав буферных растворов для различных значений pH
(по данным ГОСТ 4919.2-77)

pH	Раствор фосфорнокислого натрия двухзамещенного (0,2 г-моль/л), мл	Раствор лимонной кислоты (0,1 г-моль/л), мл	pH	Раствор фосфорнокислого натрия двузамещенного (0,2 г-моль/л), мл	Раствор лимонной кислоты (0,1 г-моль/л) мл
4,0	38,5	61,5	6,0	63,1	36,9
4,2	41,4	58,6	6,2	66,1	33,9
4,4	44,1	55,9	6,4	69,2	30,8
4,5	45,4	54,6	6,6	72,7	27,3
4,6	46,7	53,3	6,8	77,2	22,8
4,8	49,3	50,7	7,0	82,3	17,7
5,0	51,5	48,5	7,2	86,9	13,1
5,2	53,6	46,4	7,4	90,8	9,2
5,4	55,7	44,3	7.6	93,6	6,4
5,6	58,0	42,0	7,8	95,7	4,3
5,8	60,4	39,6	8,0	97,2	2,8

У приготовленной серии буферных растворов с помощью pH-метра измеряют фактическое значение pH по меньшей мере у трех растворов – на границах выбранного диапазона и в его середине. При неудовлетворительном совпадении (с точностью хуже ± 0,1 единиц pH) измеренных значений с приведенными в табл. 7 анализируют и устраняют причины отклонений (например, неправильно приготовленные растворы, потеря качества реактивов, неисправность pH-метра, ошибка оператора и др.).

При получении результатов, не совпадающих с данными табл. 7, но при исправном pH-метре, приготовленная серия буферных растворов также может быть использована для визуального контроля водородного показателя, с учетом фактических величин pH растворов.

Шкалу эталонных растворов приготавливают по алгоритму, приведенному в табл. 8. Эталонные буферные растворы стабильны в течение 2-3 дней.

Таблица 8

Алгоритм приготовления шкалы буферных эталонных растворов

Наименование используемого раствора, последовательность операций	Количество используемого раствора (мл) в расчете на 100 мл готового буферного раствора
1. Раствор фосфорнокислого натрия двузамещенного (0,2 г-моль/л)	В соответствии с табл. 7
2. Раствор лимонной кислоты (0,1 г-моль/л)	В соответствии с табл. 7
Контроль фактических значений pH буферных растворов	
Отбор по 5 мл от каждого буферного раствора в колориметрические пробирки с меткой «5 мл»	
3. Раствор универсального индикатора	По 4-5 капель в каждую пробу объемом 5 мл
Величина pH эталонного буферного раствора	В соответствии с табл. 7 либо по результатам pH-измерений

Приложение 2

ПРОТОКОЛ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Наименование источника (водоема)_____

Место взятия пробы _____

Кем взята проба _____

Дата (число, час) взятия пробы _____

Условия хранения пробы (продолжительность, температура) _____

_____

Дата и время проведения анализа _____

Определяемые показатели и результаты анализов

Наименование показателя	Используемый метод (оборудование)	Результат

Заключение (выводы**)** _____

_____

Подпись_____ Дата _____

Дополнительные исследования (при подозрении на загрязненность воды)

_____

Предполагаемые промышленные и сельскохозяйственные загрязнения

_____

Результаты дополнительных анализов

Наименование показателя	Используемый метод (оборудование)	Результат

Заключение (выводы**)**_____

_____

Подпись _____ Дата _____

Приложение 3

Приготовление реагентов и растворов для анализа

В табл. приведены использованные при описании методик определения, реактивы и растворы, и ниже – методики их приготовления.

Таблица

Наименование реактива (раствора)	При определении какого показателя используется
1	2
Буферная смесь сухая янтарно-борная	Фтор
Лантанализаринкомплексоновый лак	Фтор
Раствор буферный аммиачный	Общая жесткость, кальций
Раствор буферный ацетатный (pH 4,5)	Активный хлор
Раствор буферный ацетатно-аммонийный	Железо общее
Раствор буферный боратный (pH 8,0)	Металлы
Раствор восстановителя (хлорида олова)	Фосфор
Раствор гидроксида натрия (10 %)	Кальций, железо общее
Раствор для связывания нитритов (10 %-ный водный раствор сульфаминовой кислоты)	Фосфор
Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1 %)	Карбонаты, гидрокарбонаты
Раствор индикатора универсального	pH
Раствор индикатора фенолфталеина	Карбонаты, гидрокарбонаты
Раствор индикатора хром темно-синего кислотного	Общая жесткость
Раствор йодида калия щелочной	Растворенный кислород, БПК
Раствор крахмала (0,5 %)	Активный хлор, растворенный кислород, БПК
Раствор молибдата аммония	Фосфор
Раствор нитрата серебра (0,05 г-экв/л)	Хлориды
Раствор орто-фенантролина (0,1 %)	Железо
Раствор салициловой кислоты (10 %)	Нитраты
Раствор серной кислоты (10 %)	Фосфор
Раствор соли марганца	Растворенный кислород, БПК
Раствор соляной кислоты (0,05 г-экв/л)	Карбонаты, гидрокарбонаты
Раствор серной кислоты (1:2)	Растворенный кислород, БПК
Раствор соляной кислоты (1:10)	Железо
Раствор солянокислого гидроксиламина (10 %)	Железо
Раствор тиосульфата натрия (0,1 г-экв/л)	Растворенный кислород, БПК
Раствор трилона Б (0,05 г-экв/л)	Общая жесткость, кальций
Раствор хромата калия (10 %)	Хлориды
Реактив Грисса, по 0,05 г	Нитриты

Окончание табл.

1	2
Реактив Несслера	Аммоний
Серная кислота концентрированная	ХПК (бихроматная окисляемость)
Раствор бихромата калия (0,25 н.)	ХПК (бихроматная окисляемость)
Раствор индикатора ферроина	ХПК (бихроматная окисляемость)
Раствор соли Мора (0,25 н.), титрованный	ХПК (бихроматная окисляемость)
Сульфат ртути (II) кристаллический ч.д.а., в капсулах по 0,2 г	ХПК (бихроматная окисляемость)
Вода, не содержащая восстановителей для перманганатной окисляемости	Перманганатная окисляемость
Раствор перманганата калия (0,01 н., титрованный)	Перманганатная окисляемость
Раствор серной кислоты (1:3) для перманганатной окисляемости	Перманганатная окисляемость
Раствор серной кислоты (1:15)	Перманганатная окисляемость
Раствор щавелевой кислоты (0,01 н.)	Перманганатная окисляемость
Индикатор мурексид по 0,03 г	Кальций
Сегнетова соль (тартрат калия-натрия)	Нитрат, аммоний

Буферная смесь сухая янтарно-борная

3,60 г янтарной кислоты растирают в ступке с 7,00 г 10-водного тетраборнокислого натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Смесь хранят в плотно закрытом сосуде.

Вода, не содержащая восстановителей для перманганатной окисляемости

Используют дистиллированную или бидистиллированную воду, не содержащую окисляющих веществ. При необходимости воду очищают следующим образом. В перегонную колбу стеклянной установки для дистилляции воды помещают 1 л дистиллированной воды. Туда же добавляют стеклянной пипеткой 10 мл серной кислоты (2 моль/л) и небольшой избыток (1-2 мл) основного раствора перманганата калия (0,1 н.). Воду дистиллируют, первые 100 мл дистиллята отбрасывают, основную фракцию собирают и хранят в стеклянной бутыли с притертой пробкой. При холостом опыте на перманганатную окисляемость расход раствора перманганата калия не должен превышать 0,1 мл, в противном случае процедуру очистки воды следует повторить или использовать воду с меньшим содержанием органики.

1 объем концентрированной серной кислоты квалификации не хуже «ч.д.а.» медленно, при постоянном перемешивании, отводя выделяющееся тепло ***(техника безопасности!)*** добавляют к 2 объемам дистиллированной воды в подходящей посуде. К теплому (температура 40º С) раствору по каплям добавляют 0,01 н. раствор перманганата до стабильного бледно-розового оттенка.

Лантанализаринкомплексоновый лак

Лак готовят смешиванием следующих растворов.

Раствор соли лантана. 1,293 г бромистого лантана $LaBr_3 \cdot 7H_2O$ или 0,905 г хлористого лантана $LaCl_3 \cdot 6H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 10 мл кислоты (1:10) и доводят дистиллированной водой до метки.

Аммиачный буферный раствор. 20,0 г уксуснокислого аммония CH_3COONH_4 растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в 30-50 мл дистиллированной воды, приливают 10 мл 25 %-ного раствора аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. (**Техника безопасности!**).

Раствор ализаринкомплексона. 0,240 г ализаринкомплексона помещают в небольшой стаканчик или стеклянный бюкс, приливают 11 мл аммиачного буферного раствора и растирают стеклянной палочкой до полного растворения реактива.

Ацетатный буферный раствор. 41,0 г уксуснокислого аммония CH_3COONH_4 помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл. Соль смачивают дистиллированной водой, приливают 30 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. (**Техника безопасности!**).

Лантанализаринкомплексоновый лак готовят из указанных растворов следующим образом. В мерную колбу вместимостью 1 л наливают 50,0 мл раствора соли лантана, прибавляют весь объем (250 мл) ацетатного буферного раствора и весь объем (11,0 мл) раствора ализаринкомплексона, приливают 500 мл ацетона и доводят дистиллированной водой до метки. Ввиду токсичности и горючести ацетона реактив приготавливают под тягой. Раствор хранят в склянке из стекла с притертой пробкой в темном месте.

Раствор бихромата калия (0,25 н.)

Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ предварительно высушивают в течение 2 ч. при температуре 105 °С. Навеску 12,258 г высушенного бихромата калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 200-300 мл дистиллированной воды. Объем раствора доводят до 1 л дистиллированной водой.

Раствор буферный аммиачный

20 г хлорида аммония растворяют в 200-300 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл 25 %-ного раствора водного аммиака и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Раствор буферный ацетатный (pH 4,5)

102 мл уксусной кислоты с концентрацией 1 г-моль/л (приготавливается растворением 60 г ледяной уксусной кислоты в 1 л дистиллированной воды) и 98 мл раствора ацетата натрия с концентрацией 1 г-моль/л (приготавливается растворением 136,1 г ацетата натрия трехводного в 1 л дистиллированной воды) помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой, предварительно свежепрокипяченной и охлажденной (для удаления растворенного CO_2).

Раствор буферный ацетатно-аммонийный

250 г уксуснокислого аммония CH_3COONH_4 растворяют в 150 мл дистиллированной воды. Добавляют 700 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1000 мл дистиллированной водой. (**Техника безопасности!**).

Раствор буферный боратный (pH 8,0)

Смешивают 55,9 мл раствора буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ с концентрацией 0,05 г-экв/л с 44,1 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 г-экв/л (ГОСТ 4819.2). Компоненты буферного раствора приготавливают на очищенной от металлов дистиллированной воде.

Раствор восстановителя

1,95 г кристаллического невыветренного $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 50 мл 13,6 %-ной соляной кислоты (к 18,4 мл 37 %-ной концентрированной HC1 добавляют 31,6 мл дистиллированной воды). Суспензию тщательно перемешивают, хранят в прохладном месте в склянке из темного стекла. Раствор устойчив в течение 1 года.

Раствор гидроксида натрия (10 %)

10 г гидроксида натрия растворяют в 90 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в герметично закрытом полиэтиленовом сосуде. (**Техника безопасности!**).

Раствор для связывания нитритов (10 %-ный водный раствор сульфаминовой кислоты)

На аналитических весах взвешивают 10,0 г сульфаминовой кислоты, переносят в коническую колбу, добавляют 100 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают содержимое колбы. Раствор хранят в прохладном месте в склянке из темного стекла.

Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1 %)

0,1 г индикатора растворяют в 80 мл горячей дистиллированной воды и по охлаждении доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 мл.

Раствор индикатора универсального

Раствор А, 0,10 г индикатора бромтимолового синего помещают в фарфоровую ступку и растворяют с растиранием в 8,0 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,02 г-экв/л. Туда же прибавляют 50 мл этилового спирта-ректификата, переносят смесь в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Раствор Б, 0,025 г индикатора метилового красного помещают в фарфоровую ступку и растворяют с растиранием в 4,6 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,02 г-экв/л. Туда же прибавляют 50 мл этилового спирта-ректификата, переносят смесь в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Растворы А и Б смешивают в соотношении 1:1. Раствор универсального индикатора устойчив при хранении.

Раствор индикатора фенолфталеина

1 г сухого препарата фенолфталеина в мерной колбе на 1000 мл растворяют в 800 мл горячей дистиллированной воды и после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 мл.

Раствор индикатора ферроина

В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят навески 1,485 г 1,10-фенантролина $C_{I2}H_8N_2 \cdot H_2SO_4$, 0,695 г сульфата железа (II) 7-водного $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 20-30 мл дистиллированной воды. После растворения содержимого объем раствора доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор индикатора устойчив не более 3 месяцев при хранении в склянке из темного стекла.

Раствор индикатора хром темно-синего кислотного

0,5 г сухого препарата растворяют в 20 мл раствора буферного аммиачного и доводят до 100 мл этиловым спиртом.

Раствор йодида калия щелочной

Раствор приготавливают, смешивая растворы (а) и (б) следующего состава: а) раствор 150 г йодида калия в 100 мл дистиллированной воды. Данный раствор приготавливают с использованием йодида калия, специально очищенного от следов свободного йода;

б) раствор 500 г гидроксида натрия в 500 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной и охлажденной. Объем смешанного раствора доводят в подходящей посуде до 1000 мл дистиллированной водой. (**Техника безопасности!**).

Раствор крахмала (0,5 %)

0,5 г растворимого крахмала размешивают с 10 мл воды до получения однородной смеси, медленно вливают при перемешивании в 90 мл кипящей воды и кипятят 2-3 мин. Раствор фильтруют через плотный обеззоленный фильтр, предварительно трижды промытый горячей водой. Раствор устойчив до 1 месяца при хранении в прохладном затемненном месте. При полевых работах рекомендуется использовать раствор, приготовленный перед началом работ.

Раствор молибдата

25 г молибдата аммония 4-водного аммония молибденовокислого $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_9O$ растворяют в мерной колбе на 1000 мл в 600 мл дистиллированной воды. К этому раствору осторожно, при охлаждении, добавляют 337 мл концентрированной 98 %-ной серной кислоты. (**Техника безопасности!**). После охлаждения дополнить объем раствора до метки (1 л) дистиллированной водой. Раствор хранят в бутыли из темного стекла с притертой пробкой. Пользоваться раствором можно через 48 часов после приготовления.

Раствор нитрата серебра (0,05 г-экв/л)

Раствор приготавливают из фиксанала или из препарата соли азотнокислого серебра. В последнем случае навеску 8,5 г $AgNO_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды. Концентрацию (нормальность) раствора устанавливают по раствору хлорида натрия с концентрацией 0,05-1 г-экв/л, приготовленному из фиксанала. Раствор необходимо хранить в склянке из темного стекла (в затемненном месте).

Раствор ортофенантролина (0,1 %)

0,10 г моногидрата ортофенантролина $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, подкисленной 3-4 каплями соляной кислоты (1:1). Раствор хранят в темном стеклянном сосуде с притертой пробкой.

Раствор перманганата калия (0,01 н., титрованный)

Основной раствор (0,1 н.). Навеску около 3,2 г перманганата калия $KMnO_4$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют в дистиллированной воде. Доводят объем раствора до 1 л. Раствор можно применять не ранее чем через 2-3 недели. Чистый раствор сливают и хранят в темной склянке.

Рабочий раствор (0,01 н.). Пипеткой вводят 100 мл отстоявшегося основного раствора в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л, перемешивают. Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при условии хранения в темноте. Через несколько дней устанавливают титр раствора. Для этого в коническую колбу наливают 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и 5 мл раствора серной кислоты (1:3). Можно использовать и оттитрованную пробу после определения окисляемости, в этом случае кислоту не прибавляют. Смесь нагревают до кипения и, слегка охладив (до 80-90 °С), титруют 0,01 и. раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение не менее 30 с. Поправка к титру рассчитывается как отношение объема раствора 0,01 н. щавелевой кислоты (10 мл) к объему раствора перманганата, израсходованного на титрование.

Раствор салициловой кислоты (10 %)

10,0 г салициловой кислоты или 10,0 г салицилово-кислого натрия растворяют в 90 мл этилового спирта (в случае салициловой кислоты) либо в 90 мл дистиллированной воды (в случае салицилово-кислого натрия).

Раствор серной кислоты (1:2)

К 20 мл дистиллированной воды постепенно при перемешивании добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. (**Техника безопасности!**).

Раствор серной кислоты (1:15) для перманганатной окисляемости

1 объем концентрированной серной кислоты квалификации не хуже «ч.д.а» медленно, при постоянном перемешивании, отводя выделяющееся тепло (**Техника безопасности!**) добавляют к 14 объемам дистиллированной воды в подходящей посуде. К теплому (температура 40 °С) раствору по каплям добавляют 0,01 н. раствор перманганата до стабильного бледно-розового оттенка.

Раствор серной кислоты (10 %)

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 20-30 мл дистиллированной воды. Туда же постепенно, при перемешивании, добавляют пипеткой 5,4 мл концентрированной серной кислоты. (**Техника безопасности!**). Раствор перемешивают покачиванием и добавляют дистиллированную воду до метки 100 мл.

Раствор соли марганца

Раствор приготавливают в подходящей посуде из 4-водного сульфата марганца (концентрация 480 г/л) либо 4-водного хлорида марганца (концентрация 425 г/л) в дистиллированной воде.

Раствор соли Мора (0,25 н.), титрованный

В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 49,0 г соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и 100-150 мл дистиллированной воды. Туда же осторожно добавляют при перемешивании 10 мл концентрированной серной кислоты (**Техника безопасности!**), после чего доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л. Хранят раствор в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

Титр (точную концентрацию) этого раствора устанавливают по раствору бихромата калия (0,25 н.) перед серией определений. Для этого в коническую колбу на 500 мл помещают 25 мл раствора бихромата, добавляют 225 мл дистиллированной воды и 20 мл концентрированной серной кислоты (**Техника безопасности!**). Раствору дают остыть, после чего пипеткой-капельницей к нему прибавляют 3-4 капли раствора индикатора ферроина и титруют раствором соли Мора.

Титр раствора соли Мора в г-экв/л рассчитывают по формуле:

$$C_м = \frac{(0,25 \times V_Б)}{V_М},$$

где: 0,25 – концентрация раствора бихромата калия, г-экв/л;

$V_Б$ и $V_М$ – объемы растворов: взятого для титрования раствора бихромата и израсходованного на титрование раствора соли Мора, мл.

Раствор соляной кислоты (0,05 г-экв/л)

Раствор приготавливают из фиксанала, используя дистиллированную воду.

Раствор соляной кислоты (1:10)

К 10 мл дистиллированной воды постепенно при перемешивании добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты. (**Техника безопасности!**).

Раствор солянокислого гидроксиламина (10 %)

10,0 г солянокислого гидроксиламина ($NH_2OH \bullet HCl$) растворяют в 90 мл дистиллированной воды.

Раствор тиосульфата натрия (ОД г-экв/л и 0,02 г-экв/л)

Приготавливаются из ампулы фиксанала (стандарт-титра) тиосульфата натрия («0,1 г-экв/л»).

Для приготовления раствора тиосульфата с концентрацией 0,1 г-экв/л содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу на 1000 мл. Туда же добавляют 200-300 мл свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Тиосульфат растворяют в указанном количестве воды, после чего объем раствора в мерной колбе доводят до метки такой же дистиллированной водой. Приготовленного раствора тиосульфата достаточно для выполнения 1000 и более анализов.

Для приготовления 0,02 г-экв/л раствора тиосульфата 20,0 мл раствора с концентрацией 0,1 г-экв/л, отмеренные с помощью цилиндра, помещают в мерную колбу на 100 мл, после чего объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой.

Для повышения стабильности растворов тиосульфата к ним следует добавить 10 мл амилового или изобутилового спирта (либо 1-2 мл ксилола или хлороформа) на 1 л раствора.

Растворы используют не ранее чем через 10 дней после приготовления.

В процессе использования раствора следует периодически (например, перед началом полевых работ) устанавливать точную концентрацию стандартного раствора тиосульфата методом титрования раствором бихромата калия.

Раствор трилона Б (0,05 г-экв/л)

Раствор приготавливают из фиксанала, используя дистиллированную воду.

Раствор хромата калия (10 %)

10,0 г K_2CrO_4 растворяют в 90 мл дистиллированной воды.

Раствор щавелевой кислоты (0,01 н.) для перманганатной окисляемости

Основной раствор (0,1 н.) готовят из фиксанала или навески. Навеску 6,3030 г щавелевой кислоты 2-водной $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ квалификации ч.д.а. помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют в растворе серной кислоты (1:15). Доводят объем раствора до 1 л. Раствор стабилен в течение 6 мес. при хранении в темном месте.

Стандартный раствор (0,01 н.). 100 мл основного раствора щавелевой кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Раствор стабилен в течение 2 недель. Раствор можно также приготовить из фиксанала или навески 0,6303 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ квалификации ч.д.а., растворением навески в растворе серной кислоты (1:15) в мерной колбе вместимостью 1 л и доведением объема раствора до 1 л.

Реактив Грисса

Используют реактив, приобретенный в торговой сети, либо приготовленный следующим образом. Тщательно смешивают растертые в ступке до порошкообразного состояния 89,0 г виннокаменной кислоты, 10,0 г сульфаниловой кислоты и 1,0 г альфа-нафтиламина. Герметично закрытый реактив при хранении в темном месте должен оставаться бесцветным.

Реактив Несслера

Используют реактив, приобретенный в торговой сети.

Серная кислота концентрированная

Серная кислота концентрированная (пл. 1,84 г/см^3) квалификации не ниже «ч.д.а».

Приложение 4

Термины и определения

Термин	Определение
1	2
Водный объект	Сосредоточение вод на поверхности суши в формах ее рельефа либо в недрах, имеющее границы, объем и черты водного режима.
Поверхностные воды	Воды, постоянно или временно находящиеся в поверхностных водных объектах.
Поверхностный водоток	Поверхностный водный объект с непрерывным движением вод.
Поверхностный водоем	Поверхностный водный объект, представляющий собой сосредоточение вод с замедленным водообменом в естественных или искусственных впадинах.
Бассейн поверхностного водного объекта (бассейн водного объекта)	Территория, включающая водосборные площади гидравлически связанных водоемов и водотоков, главный из которых впадает в море или озеро.
Загрязнение водных объектов	Сброс или поступление веществ иным способом в водные объекты, а также образование в них вредных веществ, которые ухудшают качество поверхностных и подземных вод, ограничивают использование либо негативно влияют на состояние дна и берегов водных объектов.
Источник загрязнения вод	По ГОСТ 17.1.1.01.
Загрязняющее воду вещество (загрязняющее вещество)	По ГОСТ 17.1.1.01.
Загрязнение воды водоемов и водотоков	Процесс изменения состава и свойств воды водоемов и водотоков под влиянием поступающих в воду загрязняющих веществ, микроорганизмов, тепла, приводящих к ухудшению качества воды.
Загрязненность воды водоемов и водотоков	Содержание в воде загрязняющих веществ, вызывающее нарушение норм качества воды.
Пункт наблюдений за загрязнением поверхностных вод	По РД 52.24.309–92.
Качество воды	По ГОСТ 17.1.1.01.
Нормы качества воды	По ГОСТ 17.1.1.01.

Продолжение

1	2
Состояние водного объекта	По ГОСТ 17.1.1.01.
Водопользование	По ГОСТ 17.1.1.01.
Водопользователь	Гражданин или юридическое лицо, которым предоставлены права пользования водными объектами.
Сточные воды	По ГОСТ 17.1.1.01.
Нормативно-очищенные сточные воды	По ГОСТ 17.1.1.01.
Лимитирующий признак вредности вещества в воде	По ГОСТ 17.1.1.01.
Створ пункта наблюдений	По РД 52.24.309–92.
Вертикаль пункта наблюдений	По РД 52.24.309–92.
Горизонт пункта наблюдений	По РД 52.24.309–92.
Высокое загрязнение (ВЗ) водоема или водотока	Максимальное разовое содержание нормируемых веществ 1-2-го классов опасности в концентрациях, превышающих ПДК от 3 до 5 раз, веществ 3-4-го классов опасности – от 10 до 50 раз (для нефтепродуктов, фенолов, соединений меди, железа и марганца от 30 до 50 раз); величина биохимического потребления кислорода (БПК) воды от 10 до 40 мг/дм^3; снижение концентрации растворенного кислорода до значений от 3 до 2 мг/дм^3.
Экстремально высокое загрязнение (ЭВЗ) водоема или водотока	Максимальное разовое содержание нормируемых веществ 1-2-го классов опасности в концентрациях, превышающих ПДК в 5 раз и более, веществ 3-4-го классов опасности – в 50 раз и более; снижение содержания растворенного кислорода до значения 2 мг/дм^3 и менее; увеличение БПК воды свыше 40 мг/дм^3.
Оценка качества поверхностных вод	Установление в той или иной форме, через ту или иную систему показателей соответствия качества поверхностных вод требованиям водопользования.
Оценка степени загрязненности поверхностных вод	Установление в той или иной форме, через ту или иную систему показателей, характеризующих состав и свойства поверхностных вод, отличия от их нормативных значений, свидетельствующих о пригодности воды для водопользования.

Продолжение

1	2
Комплексная оценка степени загрязненности, качества поверхностных вод	Представление о степени загрязненности воды либо ее качестве, однозначно отражающее в той или иной форме, через ту или иную систему показателей всю либо определенным образом ограниченную совокупность характеристик состава и свойств воды относительно базисных количественных характеристик, чаще нормативов, для определенного вида водопользования или водопотребления.
Комбинаторный индекс загрязненности воды (КИЗВ)	Относительный комплексный показатель степени загрязненности поверхностных вод. Выражается безразмерной величиной. Условно оценивает загрязненность воды водного объекта комплексом загрязняющих веществ, относительно учитывает различные комбинации концентраций загрязняющих веществ в условиях их одновременного присутствия. Может определяться по любому числу и перечню ингредиентов. Обязательным условием является наличие для этих ингредиентов предельно допустимых либо любых других нормативных значений концентраций.
Удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ)	Относительный комплексный показатель степени загрязненности поверхностных вод. Условно оценивает в виде безразмерного числа долю загрязняющего эффекта, вносимого в общую степень загрязненности воды, обусловленную одновременным присутствием ряда загрязняющих веществ, в среднем одним из учтенных при расчете комбинаторного индекса ингредиентов и показателей качества воды. Позволяет проводить сравнение степени загрязненности воды в различных створах и пунктах при условии различия программы наблюдений.
Классификация степени загрязненности воды водных объектов	Условное разделение всего диапазона состава и свойств воды водных объектов в условиях антропогенного воздействия с постепенным переходом от «условно чистой»

Окончание

1	2
	до «экстремально грязной» по значениям комбинаторного индекса загрязненности воды с учетом ряда дополнительных факторов.
Классификация качества воды водных объектов	Условное разделение всего диапазона состава и свойств воды водных объектов в условиях антропогенного воздействия на различные классы качества с постепенным переходом от 1-го класса вод наилучшего качества к 5-му классу наихудшего качества для конкретных видов водопользования.
Критические показатели загрязненности воды (КПЗ)	Ингредиенты или показатели загрязненности воды, которые обусловливают перевод воды по степени загрязненности в классы «очень грязная» и «экстремально грязная» на основе значения, рассчитываемого по каждому ингредиенту оценочного балла, учитывающего одновременно значения наблюдаемых концентраций и частоту их обнаружения.
Коэффициент комплексности загрязненности воды K	Относительный косвенный показатель степени загрязненности поверхностных вод. Выражается в процентах и изменяется от 1 до 100 % при ухудшении качества воды.
Коэффициент комплексности высокого (экстремально высокого)уровня загрязненности воды $K_{вз}$ ($K_{ЭВЗ}$)	Относительный косвенный показатель высокого (показатель экстремально высокого) уровня загрязненности воды.
Коэффициент запаса k	Промежуточный расчетный показатель, преднамеренно занижающий количественные выражения градаций качества в зависимости от числа критических показателей загрязненности воды.

Приложение 5

Перечень расчетных оценочных показателей степени загрязненности поверхностных вод

Характеристика информации, отражаемой показателем	Расчетные оценочные показатели	
	промежуточные	основные комплексные
По каждому ингредиенту для одного результата анализа	Кратность превышения 1 ПДК	
	Кратность превышения концентраций, соответствующих ВЗ	
	Кратность превышения концентраций, соответствующих ЭВЗ	
По каждому ингредиенту для всех результатов анализа за оцениваемый период времени	Средняя кратность превышения 1 ПДК для проб, в которых оно обнаружено	Частные оценочные баллы по кратности превышения ПДК
	Повторяемость случаев превышения 1 ПДК	Частные оценочные баллы по повторяемости случаев превышения ПДК
	Среднегодовая концентрация	Обобщенные оценочные баллы
По комплексу ингредиентов за оцениваемый период времени	Общее число ингредиентов, учитываемых в оценке качества воды	Коэффициент комплексности загрязненности воды
	Число ингредиентов, по которым наблюдается нарушение нормативных требований	Коэффициент комплексности высокого и экстремально высокого уровней загрязненности воды
	Коэффициент запаса	Критические показатели загрязненности воды (число и перечень) Комбинаторный индекс загрязненности воды Удельный комбинаторный индекс загрязненности воды Класс качества воды

Приложение 6

Перечень ингредиентов и показателей качества воды для расчета комплексных оценок

Обязательный перечень № 1

1 Растворенный в воде кислород
2 $БПК_5(O_2)$
3 ХПК
4 Фенолы
5 Нефтепродукты
6 Нитрит-ионы (NO_2^-)
7 Нитрат-ионы (NO_3^-)
8 Аммоний-ион (NH_4^+)
9 Железо общее
10 Медь (Cu^{2+})
11 Цинк (Zn^{2+})
12 Никель (Ni^{24})
13 Марганец (Mn^+)
14 Хлориды
15 Сульфаты

Рекомендуемый перечень № 2

Данный перечень должен включать полностью обязательный перечень № 1 и те специфические загрязняющие вещества, которые характерны для определенных водных объектов на территории некоторых УГМС и имеют локальное распространение.

К специфическим загрязняющим веществам могут относиться ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, бор, фтор, алюминий, формальдегид, анилин, метилмеркаптан, сульфиды и сероводород, хлор- и фосфорорганические пестициды и др.

Рекомендуемый перечень № 3

Включает те ингредиенты, которые важны для водопользователя при проведении отдельных научно-исследовательских работ или решении производственных задач.

Приложение 7

Категории воды в зависимости от значений коэффициентов комплексности загрязненности воды водного объекта

Комплексность загрязненности воды водных объектов				
К %	Характеристика информации о загрязненности воды	$К_{ВЗ}$ ($К_{ЭВЗ}$) %	Характеристика высокого (экстремально высокого) уровня загрязненности воды	Категория воды
(0; 10]	По единичным ингредиентам и показателям качества воды	(0; 5]	Высокий (экстремально высокий) уровень загрязненности по единичным ингредиентам и показателям качества воды	I
(10; 40]	По нескольким ингредиентам и показателям качества воды	(5; 20]	Высокий (экстремально высокий) уровень загрязненности по нескольким ингредиентам и показателям качества воды	II
(40; 100]	По комплексу ингредиентов и показателей качества воды	(20; 100]	Высокий (экстремально высокий) уровень загрязненности по комплексу ингредиентов и показателей качества воды	III

Примечание: круглая скобка показывает, что стоящее при ней значение в интервал не входит, а квадратная скобка – значение входит.

Приложение 8

Классификация качества воды водотоков по значению комбинаторного индекса загрязненности воды

Класс	Характеристика состояния загрязненности воды	Комбинаторный индекс загрязненности воды					
		без учета КПЗ	в зависимости от числа учитываемых КПЗ				
			1 (k = 0,9)	2 (k = 0,8)	3 (k = 0,7)	4 (k = 0,6)	5 (k = 0,5)
1-й	Условно чистая	$1N_j$	$0{,}9N_j$	$0{,}8N_j$	$0{,}7N_j$	$0{,}6N_j$	$0{,}5N_j$
2-й	Слабозагрязненная	(1 N_j; 2 N_j]	(0,9 N_j; 1,8 N_j]	(0,8 N_j; 1,6 N_j]	(0,7 N_j; 1,4 N_j]	(0,6 N_j; 1,2 N_j]	(0,5 N_j; 1,0 N_j]
3-й	Загрязненная	(2 N_j; 4 N_j]	(1,8 N_j; 3,6 N_j]	(1,6 N_j; 3,2 N_j]	(1,4 N_j; 2,8 N_j]	(1,2 N_j; 2,4 N_j]	(1,0 N_j; 2,0 N_j]
4-й	Грязная	(4 N_j; 11 N_j]	(3,6 N_j; 9,9 N_j]	(3,2 N_j; 8,8 N_j]	(2,8 N_j; 7,7 N_j]	(2,4 N_j; 6,6 N_j]	(2,0 N_j; 5,5 N_j]
5-й	Экстремально грязная	($11N_j$; ∞]	($9{,}9N_j$; ∞]	($8{,}8N_j$; ∞]	($7{,}7N_j$; ∞]	($6{,}6N_j$; ∞]	($5{,}5N_j$; ∞]

Приложение 9

Классификация качества воды водотоков по значению удельного комбинаторного индекса загрязненности воды

Класс	Характеристика состояния загрязненности воды	Удельный комбинаторный индекс загрязненности воды					
		без учета КПЗ	в зависимости от числа учитываемых КПЗ				
			1 (k = 0,9)	2 (k = 0,8)	3 (k = 0,7)	4 (k = 0,6)	5 (k = 0,5)
1-й	Условно чистая	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
2-й	Слабо загрязненная	(1; 2]	(0,9; 1,8]	(0,8; 1,6]	(0,7; 1,4]	(0,6; 1,2]	(0,5; 1,0]
3-й	Загрязненная	(2; 4]	(1,8; 3,6]	(1,6; 3,2]	(1,4; 2,8]	(1,2; 2,4]	(1,0; 2,0]
Разряд «а»	Загрязненная	(2; 3]	(1,8; 2,7]	(1,6; 2,4]	(1,4; 2,1]	(1,2; 1,8]	(1,0; 1,5]
Разряд «б»	Очень загрязненная	(3; 4]	(2,7; 3,6]	(2,4; 3,2]	(2,1; 2,8]	(1,8; 2,4]	(1,5; 2,0]
4-й	Грязная	(4; 11]	(3,6; 9,9]	(3,2; 8,8]	(2,8; 7,7]	(2,4; 6,6]	(2,0; 5,5]
Разряд «а»	Грязная	(4; 6]	(3,6; 5,4]	(3,2; 4,8]	(2,8; 4,2]	(2,4; 3,6]	(2,0; 3,0]
Разряд «б»	Грязная	(6;8]	(5,4;7,2]	(4,8;6,4]	(4,2;5,6]	(3,6;4,8]	(3,0;4,0]
Разряд «в»	Очень грязная	(8;10]	(7,2;9,0]	(6,4;8,0]	(5,6;7,0]	(4,8;6,0]	(4,0;5,0]
Разряд «г»	Очень грязная	(8; 11]	(9,0; 9,9]	(8,0; 8,8]	(7,0; 7,7]	(6,0; 6,6]	(5,0; 5,5]
5-й	Экстремально грязная	(11; ∞]	(9,9; ∞]	(8,8; ∞]	(7,7; ∞]	(6,6; ∞]	(5,5; ∞]

Приложение 10

Классификация воды водных объектов по повторяемости случаев загрязненности

Повторяемость, %	Характеристика загрязненности воды	Частный оценочный балл по повторяемости $S_{\alpha ij}$	Доля частного оценочного балла, приходящаяся на 1 % повторяемости
[1*; 10)	Единичная	[1; 2)	0,11
[10; 30)	Неустойчивая	[2; 3)	0,05
[30; 50)	Устойчивая	[3; 4)	0,05
[50; 100)	Характерная	4	–
* При значениях повторяемости меньше единицы принимаем $S_{\alpha ij} = 0$			

Приложение 11

Классификация воды водных объектов по кратности превышения ПДК

Кратность превышения ПДК	Характеристика уровня загрязненности	Частный оценочный балл по кратности превышения ПДК $S_{ßij}$	Доля частного оценочного балла, приходящаяся на единицу кратности превышения ПДК
(1;2)	Низкий	[1; 2)	1,00
[2; 10)*	Средний	[2;3)	0,125
[10; 50)**	Высокий	[3; 4)	0,025
[50; ∞]	Экстремально высокий	4	0,025

Примечание. Для растворенного в воде кислорода используют следующие условные градации кратности уровня загрязненности: (1; 1,5] – низкий; (1,5; 2] – средний; (2; 3] – высокий; (3; ∞] – экстремально высокий. Если концентрация растворенного в воде кислорода в пробе равна 0, для расчета условно принимаем ее равной 0,01 мг/дм^3.

Примеры расчета комплексных показателей степени загрязненности воды

Исходная информация

По результатам химического анализа воды реки Р в створе А за 1997 г. необходимо дать комплексную оценку степени ее загрязненности. Для этого составляют выборочную таблицу исходных данных, в которую заносят результаты анализа за весь рассматриваемый период (табл.). Выборку делают только по тем ингредиентам, которые должны учитываться в комплексной оценке. В данном случае N_{fi} =16.

Расчет коэффициента комплексности загрязненности

Коэффициент комплексности загрязненности воды *К* рассчитывается по результатам химического анализа каждой пробы воды. Полученный при этом вариационный ряд значений *К* характеризует исследуемый период наблюдений за состоянием загрязненности воды водного объекта в конкретном пункте наблюдений.

С целью достижения сопоставимости результатов расчета коэффициента *К* при характеристике рассматриваемого временного интервала для вычислений используются результаты анализа с одинаковым либо близким числом ингредиентов, определяемых в процессе химического анализа проб воды. Опытным путем установлено, что в результатах анализа различие по количеству учитываемых при расчете *К* ингредиентов не должно превышать 30 %. В конечном итоге получают вариационный ряд значений коэффициента комплексности *К*, который дает наглядное представление о том, как варьирует комплексность загрязненности воды в течение изучаемого периода. Для полной характеристики найденной совокупности значений *К* целесообразно применять логически и теоретически обоснованные статистические характеристики, рассчитанные по общепринятым формулам: средние значения, ошибки средней m_{Kcp}, а также показатели вариации – экстремальные величины K_{min} и K_{max}, размах вариации R_K, среднее квадратическое отклонение $\sigma_к$, дисперсию $\sigma_к^2$.

Для каждого результата анализа (для каждой пробы воды) определяют число ингредиентов из суммы всех учитываемых, по которым есть данные. В 1997 г. в пробах воды за 14 января было определено содержание 16 веществ, за 12 августа – 15 веществ, за 18 ноября – 13 веществ и т. д. Разность между количеством учитываемых и определенных ингредиентов во всех пробах воды не превышает 30 %, что позволяет перейти непосредственно к расчету коэффициента комплексности *К*.

В результате химического анализа, сделанного 14 января, определено 16 ингредиентов (N_{fi} = 16). По 10 из них наблюдались превышения ПДК (N'_{fj} = 10). Следовательно, $K_{fj} = \frac{10}{16} \bullet 100\% = 62{,}5\%$

В результате химического анализа, проведенного 13 февраля, 11 марта, 15 апреля, $N_{fj} = 16$, $N'_{fj} = 10$ и аналогично $K_{fj} = 62{,}5$ %.

В результате химического анализа проб воды от 12 мая определены 15 ингредиентов ($N_{fj} = 15$). По 8 из них наблюдались превышения ПДК ($N'_{fj} = 8$). Тогда

$$K_{fj} = \frac{8}{15} \cdot 100\% = 53{,}3\%.$$

Аналогично проводят расчет по результатам анализа за все остальные даты отбора проб воды. В итоге для 1997 г. получают вариационный ряд значений *K:* 62,5*;* 62,5; 62,5; 62,5; 53,3; 56,2; 62,5; 46,7; 56,2; 64,3; 69,2; 60 %. Ранжированный ряд при этом выглядит следующим образом: 46,7; 53,3; 56,2; 56,2; 60,0; 62,5; 62,5; 62,5; 62,5; 62,5; 64,3; 69,2 % .

Для полученного ряда определяют следующие статистические показатели: $K_{min} = 46{,}7$ % ; $K_{max} = 69{,}2$ % ; $R_K = 22{,}5$ % ; $K_{ср} = 59{,}9$%; $\sigma_к^{\,2} = 35{,}0$; $\sigma_к = 5{,}91$; $m_{Kср} = 1{,}71$.

Полученные расчетные характеристики позволяют сделать следующие выводы.

Значения коэффициента комплексности загрязненности воды реки *P* в створе Л в 1997 г. изменялись с вероятностью 99,7 % в пределах $59{,}9 \pm 3 \cdot 1{,}7$ %, а доверительные границы составили от 54,8 до 65,0 %. Среднее значение коэффициента комплексности превышает свою ошибку более чем в три раза, что дает основание считать ее достоверной.

Вода реки *P* в створе А обладала в течение всего проанализированного периода высокой комплексностью загрязненности. Большое число определенных ингредиентов являлось загрязняющим. Как правило, это были легкоокисляемые органические вещества (по $БПК_5$), аммонийный и нитритный азот, нефтепродукты, фенолы, СПАВ, соединения железа, меди, цинка, никеля. Химический состав воды подвержен существенным изменениям в течение года – размах варьирования коэффициента комплексности составил 22,5 %. Анализ загрязненности воды с помощью *K* показал, что для оценки степени загрязненности воды реки в этом створе целесообразно использовать комплексный метод, учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ.

Расчет комбинаторного индекса загрязненности воды

Наблюдения за химическим составом воды реки *P* в створе *A* проводили в 1997 г. по 16 ингредиентам (см. табл.). Предварительным обследованием была выявлена высокая комплексность загрязненности воды *(*$K_{ср} = 59{,}9$ %). Необходимо дать комплексную оценку качества воды реки Р в створе А за 1997 г.

Расчет комбинаторного индекса загрязненности воды проводят в соответствии с техникой расчета, изложенной выше. Результаты расчета заносят в таблицу. По каждому ингредиенту проводят следующие вычисления.

В графу 2 таблицы заносят данные по числу определений. По растворенному в воде кислороду их 12, по $БПК_5$ воды – 11 и т. д.

В графу 3 таблицы помещают данные по числу определений, превышающих ПДК. По растворенному в воде кислороду превышений ПДК нет, по $БПК_5$ воды – 9 и т. д.

На основании данных второй и третьей граф определяется повторяемость случаев превышения ПДК:

$$\alpha_{O_2} = 0\%; \alpha_{БПК_5} = \frac{9}{11} \bullet 100\% = 81{,}8\% \text{ и т.д.}$$

Результаты помещают в графу 4. По значениям повторяемости на основе прил. 10 определяют частный оценочный балл S_α:

$$S_{\alpha_{БПК_5}} = 4{,}0; S_{\alpha_{фен}} = 4{,}0 \text{ и т.д.}$$

Рассчитывают кратность превышения ПДК в тех результатах анализа, где оно имеет место (графа 6). Затем определяют среднее значение кратности превышения ПДК только по тем пробам, где есть нарушение нормативов (графа 7). Например:

$\overline{\beta}_{БПК_5}$ = (1,6+1,3+1,7+1,6+1,8+2,6+2,3+3,8+1,0)/9 = 1,97 мг/дм^3 по O_2;

$\overline{\beta}_{NO_2}$ = (15,0+15,5+18,5+16,0+19,0+8,0+34,5+3,0+33,0+8,0+9,0)/11=16,3 мг/дм^3 по азоту N.

По значениям средней кратности превышения ПДК на основе прил. 11 определяют частный оценочный балл, который помещают в графу 8: $S_{\beta_{БПК_5}}$ = 1,97; $S_{ßNO2-}$ = 3,16 и т. д. Определение $S_{ßi}$, как и определение $S_{\alpha i}$, проводят с учетом линейной интерполяции. Например: $ß_{NO2-}$ = 16,3. Согласно прил. 11, соответствующий этому значению балл находится между тремя и четырьмя.

Доля частного оценочного балла, приходящаяся на единицу ßi, в этих пределах составляет 0,025.

Чтобы получить значение балла по $\overline{ß}_{NO2-}$, необходимо к трем прибавить число, полученное в результате действия 6,3 · 0,025 = 0,16, тогда

$$S_{\beta_{NO_2}} = 3 + 0{,}16 = 3{,}16.$$

Далее определяют обобщенные оценочные баллы по каждому ингредиенту (графа 9). Например:

$$S_{БПК_5} = S_{\alpha_{БПК_5}} \bullet S_{\beta_{БПК_5}} = 4 \bullet 1{,}97 = 7{,}88;$$

$$S_{NO_2} = S_{\alpha_{NO_2}} \bullet S_{\beta_{NO_2}} = 4 \bullet 3{,}16 = 12{,}6;$$

$$S_{фен} = S_{\alpha_{фен}} \bullet S_{\beta_{фен}} = 4 \bullet 2{,}79 = 11{,}2 \text{ и т. д.}$$

Значения обобщенного оценочного балла помещают в графу 9 таблицы.

Расчет комплексных показателей степени загрязненности воды

Ингредиенты и показатели загрязненности	n_i	n_i'	$a_i = \frac{n_i'}{n_i} \bullet 100\%$	$S_{\alpha i}$	$\sum \beta_i = \sum_{j=1}^{n_i'} \frac{C_j}{ПДК_j}$	$\bar{ß}i$	$S_{ßi}$	S_i
1	2	3	4	5	6	7	8	9
O_2	12	-	-	-	-	-	-	-
$БПК_5$	11	9	81,8	4,0	1,6 + 1,3 + 1,7 + 1,6 + 1,8 + 2,6 + 2,3 + 3,8 + 1,0 = 17,7	1,97	1,97	7,88
Cl^-	12	-	-	-	-	-	-	-
SO_4^{2-}	9	-	-	-	-	-	-	-
$Fe_{общ}$	12	10	83,3	4,0	1,6 + 1,8 + 2,4 + 4,5 + 2,7 + 3,4 + 1,3 + 2,0 + 3,0 + 2,8 = 25,5	2,55	2,07	8,28
$N_{нитратный}$	10	-	-	-	-	-	-	-
$N_{нитритный}$	12	11	91,7	4,0	15,0 + 15,5 + 18,5 + 16,0 + 19,0 + 8,0 + 34,5 + 3,0 + 33,0 + 8,0 + 9,0 = 180	16,3	3,16	12,6
Фенолы	12	12	100	4,0	10 + 9 + 9 + 9 + 9 + 8 + 8 +8 + 8 + 8 + 7 + 7 = 100	8,33	2,79	11,2
Нефтепродукты	12	12	100	4,0	18 + 16 + 19 + 17,6 + 17 + 16 + 17 + 18 + 17 + 17 + 18+ +19,4 =210	17,5	3,19	12,8
$N_{аммонийный}$	12	12	100	4,0	25,6 + 20,5 + 21,8 + 20,5 + 23,1 + 20,5 + 21,8 + 21,8 + 23,6 + 23,6 + 23,6 = 270	22,5	3,31	13,2
СПАВ	12	12	100	4,0	2,5 + 2,6 + 2,9 + 1,2 + 1,4 + 1,4 + 1,8 + 1,7 + 1,2 + 2,1 + 2,1 + 2,1 =23,0	1,92	1,92	7,68
Медь	12	12	100	4,0	40 + 44 + 25 + 17 + 14 + 18 + 12 + 38 + 23 + 29 + 8 + 9 = 277	23,1	3,33	13,3
Цинк	11	9	81,8	4,0	3,4 + 2,4 + 2,5 + 1,7 + 1,5 + 1,9 + 3,0 + 1,7 + 1,2 = 19,3	2,14	2,02	8,08
Хром	12	-	-	-	-	-	-	-
Никель	12	11	91,7	4,0	1,2 + 1,7 + 1,5 + 1,6 + 1,2 + 1,6 + 1,6 + 1,1 + 2,3 + 1,5 + 1,5 = 16,8	1,53	1,53	6,12
Свинец	11	-	-	-	-	-	-	-

Значения комбинаторного индекса загрязненности воды S_A в створе А определяют как сумму обобщенных оценочных баллов по каждому ингредиенту:

$S_A = 7{,}88 + 8{,}28 + 12{,}6 + 11{,}2 + 12{,}8 + 13{,}2 + 7{,}68 + 13{,}3 + 8{,}08 + 6{,}12 = 101{,}1.$

Вычисляют удельный комбинаторный индекс загрязненности воды S'_A :

$$S'_A = \frac{101{,}2}{16} = 6{,}32$$

По значениям обобщенных оценочных баллов и условию $S_{ij} \geq 9$ находят число КПЗ: $F = 5$ (нитритный азот, фенолы, нефтепродукты, аммонийный азот, соединения меди).

Вычисляют коэффициент запаса k :

$k = 1 - 0{,}1 \cdot 5 = 0{,}5$

Определяют класс загрязненности воды.

Используя прил. 9, подбирают градации класса качества воды, в пределах которых находится значение комбинаторного индекса загрязненности воды S_i. Пределы определяют по формуле

$L = kNx$,

где k – коэффициент запаса;

N – число ингредиентов, взятых для расчета S_i ;

x – натуральное число, возрастающее от 1 до 11 в зависимости от класса и разряда.

В данном примере $kN = 0{,}5 \cdot 16 = 8$; предельные значения $x =$ (10; 11). Тогда L = (80,0; 88,0). Значение комбинаторного индекса загрязненности, равное 101,1, превосходит наиболее высокие пределы градаций, поэтому воду реки P в створе А в 1997 г. по комплексу исследуемых ингредиентов характеризуют как «экстремально грязную» и относят к 5-му классу с наихудшим качеством воды.

Более простой способ определения класса качества воды – по значению УКИЗВ (6,33) и числу КПЗ (5), согласно прил. 10. В графе, соответствующей значению КПЗ = 5, находим градацию значений УКИЗВ, в которую входит его значение 6,33 и соответствующие им класс (5-й) и качественную характеристику – «экстремально грязная».

Пример краткой интерпретации полученных комплексных показателей.

Превышение ПДК в воде реки Р в створе А наблюдалось по 10 ингредиентам химического состава воды из 16 определяемых показателей. Значение коэффициента комплексности загрязненности воды по отдельным результатам анализа колебалось от 46,7 до 69,2 %, в среднем составляя 59,9 %, что свидетельствовало о высокой комплексности загрязнения воды реки Р в створе А в течение всего года.

Для всех загрязняющих ингредиентов в течение года характерна устойчивая загрязненность, что подтверждается наибольшими значениями частных оценочных баллов по повторяемости ($S_\alpha = 4$). Согласно классификации воды по повторяемости случаев загрязненности, загрязненность воды по всем рассматриваемым ингредиентам определяется как «характерная». Уровень

загрязненности воды этими ингредиентами различен. По биохимическому потреблению кислорода, СПАВ, соединениям никеля наблюдался низкий уровень загрязненности воды. Значения частных оценочных баллов для этих ингредиентов не превышали 2,00: 1,97; 1,92; 1,53 соответственно. По фенолам, соединениям железа, цинка имел место средний уровень загрязненности. Частные оценочные баллы для них составляли соответственно 2,79; 2,07 и 2,02. Для нитритного и аммонийного азота, соединений меди и нефтепродуктов характерен высокий уровень загрязненности. Частные оценочные баллы по этим ингредиентам составляли соответственно 3,16; 3,31; 3,33 и 3,19.

Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят соединения меди, аммонийный и нитритный азот, нефтепродукты и фенолы. Общие оценочные баллы этих ингредиентов составляют 13,3; 13,2; 12,6; 12,8 и 11,2 соответственно, что относит их к критическим показателям загрязненности воды этого водного объекта, на которые нужно обратить особое внимание при планировании и осуществлении водоохранных мероприятий.

Таким образом, степень загрязненности воды реки Р в створе А в течение 1997 г. характеризовалась как экстремально высокая, что обусловлено нарушением существующих нормативов по девяти ингредиентам. Из числа последних особо выделяются своим высоким загрязняющим эффектом пять показателей химического состава воды: соединения меди, аммонийный и нитритный азот, нефтепродукты и фенолы. По каждому из них в 1997 г. наблюдалась характерная загрязненность высокого уровня.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Аквакомплексы – комплексные химические соединения, образованные с участием атомов металлов и содержащие одну или несколько молекул воды.

Анаэробный процесс – процесс, протекающий без доступа воздуха.

Аэробный процесс – процесс, протекающий при участии кислорода воздуха.

Биогенные элементы – химические элементы или простые соединения, являющиеся продуктами жизнедеятельности организмов или входящие в их состав и играющие важную роль в жизнедеятельности организмов.

Буферные растворы (смеси) – растворы (смеси), способные поддерживать постоянство значения pH (или другой характеристики), например, окислительно-восстановительного потенциала) при изменении состава раствора.

Визуально-колориметрический метод анализа – колориметрический метод, в котором колориметрирование проводится визуально, т.е. непосредственным сравнением окраски пробы с образцом невооруженным глазом либо с использованием простейших оптических приборов (цветных стекол, компараторов и т.п.). В качестве образцов для сравнения обычно используются контрольные шкалы образцов окраски.

Визуальный метод анализа (оценки) – метод, основанный на получении информации невооруженным глазом либо с использованием оптических приборов (микроскопа, лупы, бинокля). Визуальные методы относятся к органолептическим методам анализа.

Гидрохимический мониторинг – система наблюдений за показателями качества воды, позволяющая по результатам исследований за продолжительный период (год и более) прогнозировать состояние водоема с учетом сезонных и суточных факторов, факторов загрязнения и др. факторов.

Гравиметрический метод анализа – метод, основанный на измерении веса пробы в процессе ее обработки (выпаривания, прокаливания) и определении концентрации компонента с учетом разности весов до и после обработки пробы.

Градуировочная характеристика метода – функциональная зависимость в виде графика или формулы, позволяющая по величине оптической плотности пробы или какой-либо другой характеристике химико-аналитического метода определить концентрацию определяемого элемента.

Гуминовые кислоты – сложная смесь органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их гумификации

(т.е. биохимических превращений органических остатков в гумус при участии микроорганизмов, влаги и воды). К гуминовым кислотам относятся гумусовые и гумитомелановые кислоты, фульвокислоты и др.

Загрязнитель воды – любое вещество, находящееся в результате деятельности человека или какого-либо естественного процесса, которое при данной концентрации и условиях может ухудшить качество воды.

Измерение – совокупность действий (операций), результатом которых является получение количественной (полуколичественной) характеристики состава или свойства вещества. Измерение всегда выполняется с какой-либо погрешностью, величину которой считают не превышающей 20-30 % при количественных измерениях и 40-50 % при полуколичественных.

Ингибитор реакции – компонент реакционной смеси, практически не изменяющийся в ходе химической реакции, но снижающий выход реакции либо ее скорость (т.е. тормозящий реакцию).

Индикатор («указатель») – химическое вещество, изменяющее свою окраску или образующее осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Различают индикаторы кислотно-основные (например фенолфталеин и метилоранж при определении pH растворов), адсорбционные (хромат калия при определении хлоридов аргентометрическим методом), окислительно-восстановительные (дифениламин при определении нитратов), комплексометрические (хром темно-синий при определении общей жесткости) и др.

Качество воды – комплексное свойство воды, характеризующее ее пригодность для хозяйственного и пищевого использования, безопасность (безвредность) для человека и водных организмов, а также инертность по отношению к находящимся в контакте с водой природным минеральным компонентам.

Коллоидные растворы – вид дисперсных (гетерогенных) систем, характеризуемых взвешенными в растворителе частицами с размерами частиц (дисперсностью) от 1×10^{-6} до 1×10^{-3} мм. Коллоидные растворы обладают рядом характерных свойств, в том числе свойством опалесценции, что выражается в мутности и ухудшении прозрачности.

Колориметрический метод – метод, основанный на определении концентрации веществ путем измерения интенсивности окраски изменившей первоначальную окраску пробы.

Комплект-лаборатория – портативный измерительный комплект, имеющий в составе все необходимое для выполнения количественных (полуколичественных) анализов воды в полевых и лабораторных условиях. Комплект-лаборатория включает расходные материалы (растворы, реактивы, и др.), принадлежности, паспорт-формуляр и методику выполнения анализов, адаптированную к уровню образовательных учреждений.

Макрокомпоненты воды – такие ее компоненты, концентрация которых в растворе превышает 10 мг/л.

Навеска – определенная масса вещества в количестве, необходимом для приготовления растворов, смесей, рецептур и т.п.

Образцовый прибор – прибор, который используется для контроля точности (поверки) рабочего прибора.

Общее железо – показатель качества воды, представляющий собой суммарную массовую концентрацию растворенных в воде соединений железа (II) и железа (III) в различных формах.

Общий фосфор – показатель качества воды, представляющий собой суммарную массовую концентрацию фосфора в воде во всех его возможных формах, т.е. ортофосфатов, полифосфатов, гидроизолирующихся и минерализуемых эфиров, фосфорной кислоты и т.п. Общий фосфор может определяться как в растворенной, так и в твердой фазе воды.

Окисляемость, окисляемость бихроматная, окисляемость перманганатная – см. Химическое потребление кислорода (ХПК).

Органолептические методы анализа – методы, основанные на использовании собственных органов чувств оператора – вкусовых ощущений, визуального (зрительного) восприятия, обоняния.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) – ориентировочное допустимое значение концентрации вещества, которая при контакте, воздействии или ином использовании не оказывает влияния на здоровье человека, не вызывает неблагоприятных последствий у его потомства, не оказывает отрицательного влияния на водные организмы. ОБУВ устанавливаются на основе фактических (экспериментальных) данных либо расчетными методами для тех веществ, для которых не установлена ПДК.

Параллельные определения (измерения) – определения, выполняемые одновременно либо сразу последовательно при идентичных условиях (т.е. с использованием одних и тех же растворов, посуды, оборудования и др.).

Погрешности при измерениях – любые неточности, которые могут повлиять на правильность результатов измерений. Различают случайные и систематические, а также грубые погрешности.

Полевые методы анализа – методы анализа, пригодные, в силу некоторых особенностей, для применения как в полевых (экспедиционных), так и в лабораторных условиях.

Потенциометрические методы анализа – методы, основанные на определении концентрации растворенных веществ путем измерения электрических потенциалов опущенных в раствор специальных электродов.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – предельное максимально-допустимое содержание вредного вещества, которое при контакте, воздействии или ином использовании воды не оказывает влияния на водные организмы и т.п. Различают ПДК для питьевой воды, для воды водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, для рыбохозяйственных водоемов, для нормативно-очищенных вод.

Реагент – в аналитической химии – соединение, вступающее с определяемым соединением в химико-аналитическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим эффектом (например, изменением окраски).

Селективность (избирательность) метода анализа – способность метода корректно определять целевой компонент воды в присутствии других компонентов.

Сигнальные средства контроля воды – средства анализа, позволяющие получить первичную (предварительную) информацию об уровне загрязненности воды. Сигнальные средства используются, как правило, для выявления опасных загрязнений, оповещения населения и специалистов об опасных ситуациях, а также для получения ориентировочных данных о концентрациях загрязнителей, необходимых для последующего точного анализа. Такие средства являются обычно экспрессными и относительно дешевыми.

Сорбция – процесс поглощения вещества из смеси объемом (абсорбция) или поверхностью (адсорбция) другого вещества за счет химических, физическо-химических или иных взаимодействий.

Сумма металлов – показатель качества воды, характеризующий суммарную эквивалентную или массовую концентрацию тяжелых металлов. В качестве таких металлов при построении градуировочной характеристики принято использовать цинк, медь и свинец в соотношении 3:1:1.

Сходимость результатов определений – величина, рассчитываемая по двум значениям результатов определений и характеризующая правильность измерений. Удовлетворительная сходимость результатов, как правило, косвенно свидетельствует об отсутствии грубых и значительных случайных погрешностей при анализе.

Тест-комплект – портативный измерительный комплект, включающий химические расходные материалы, принадлежности и документацию, отличающийся простотой в использовании, имеющий в составе все необходимое для выполнения количественных и полуколичественных анализов воды в полевых и лабораторных условиях.

Титриметрические методы анализа – методы, основанные на определении концентраций растворенных в воде веществ путем измерения

объемов, реагирующих с определяемым компонентом растворов, имеющих точно известную концентрацию.

Токсичность – свойство веществ оказывать неблагоприятное (токсическое) воздействие на организм, имеющее количественные характеристики – ПДК, летальная доза и др.

Турбидиметрический метод – метод анализа, основанный на определении концентраций взвешенных в воде веществ путем измерения мутности растворов.

Тяжелые металлы – металлы, имеющие плотность не менее 4,5 г/см^3. К тяжелым металлам относятся железо, хром, цинк, свинец, ртуть, марганец, мышьяк (полуметалл) и многие другие. Различают тяжелые металлы – микроэлементы, необходимые организму в малых количествах, и токсиканты, оказывающие токсический эффект даже в малых количествах.

Унифицированный метод – общепринятый метод, используемый повсеместно для одних и тех же целей. Унифицированные методы предполагают использование при анализе аналогичных растворов, реагентов, оборудования, а также способов обработки результатов.

Факторы опасности – в данном случае условия или приемы выполнения операций, создающие опасность (риск, угрозы) наступления неблагоприятных для выполняющих анализы людей последствий – травм, ожогов, отравлений, а также порчи одежды, оборудования, имущества и др.

Фиксанал (стандарт-титр) – запаянная в стеклянную ампулу определенная порция химического вещества, которую растворяют в заданном количестве растворителя (как правило, воды) с целью получения раствора с точно известной концентрацией.

Фотометрические методы анализа – колориметрический метод, в котором при колориметрировании с помощью точного прибора – фотоэлектроколориметра – измеряется оптическая плотность проб, по величине которой с использованием градуировочной характеристики определяется концентрация растворенного компонента.

Химико-аналитическая реакция – химическая реакция между определяемым компонентом раствора и реагентом. В результате химико-аналитической реакции образуются соединения, свойства и концентрации которых позволяют судить о наличии и концентрации определяемого компонента в анализируемой воде. К таким свойствам могут относиться интенсивность окраски (оптическая плотность), электропроводность, потребность в растворе титранта и др.

Химическое потребление кислорода (ХПК) – показатель окисляемости пробы. Является мерой содержания в пробе органических веществ, химически окисляющихся конкретным окислителем в конкрет-

ных условиях. В качестве окислителей обычно используются бихромат калия либо перманганат калия. Соответственно различают показатели *бихроматная окисляемость* (собственно ХПК) и *перманганатная окисляемость*. Измеряется ХПК в миллиграммах кислорода, химически связанного в окислителях, потребленного на окисление органических и неорганических соединений, содержащихся в 1 л пробы (мгО/л).

Эвтрофикация (эвтрофирование) водоемов – повышение биологической продуктивности водных объектов в результате накопления биогенных элементов (главным образом азота и фосфора) под воздействием антропогенных или естественных факторов. Эвтрофикация является естественным процессом, к ускорению которого приводит антропогенное загрязнение окружающей среды. Ускоренная эвтрофикация водоемов приводит к ряду экологически неблагоприятных последствий – бурному росту фитопланктона, гибели бентосных организмов, снижению концентрации растворенного кислорода, помутнению воды и др.).

Экспрессность анализа – качество метода или средства анализа получать информацию быстро, в течение нескольких минут (десятков минут).

Эталонный раствор – искусственно приготовленный раствор компонента в воде, предназначенный для воспроизведения состава воды (концентрации компонента) либо ее свойств (мутности, цветности и др.).

Учебное издание

Петин Александр Николаевич
Лебедева Мария Григорьевна
Крымская Ольга Владимировна

АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Учебное пособие

Редактор *З.М. Лычева*
Компьютерная верстка *Н.А. Гапоненко*
Корректор *З.М. Лычева*

Подписано в печать 14.11.2006. Формат 60×84/16. Гарнитура Times.
Усл. п. л. 14,65. Уч.-изд. л. 17,49. Тираж 500 экз. Заказ .
Оригинал-макет подготовлен и тиражирован
в издательстве Белгородского государственного университета
308015 г. Белгород, ул. Победы, 85