

Министерство образования и науки Российской Федерации

Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова»

КАФЕДРА ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭКОЛОГИИ

О. А. Конык, Т. В. Шахова

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ,
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВЫ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Утверждено учебно-методическим советом Сыктывкарского лесного института в качестве учебного пособия для студентов направлений бакалавриата 280700 «Техносферная безопасность», 280200 «Защита окружающей среды и специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» всех форм обучения

Самостоятельное учебное электронное издание

СЫКТЫВКАР
СЛИ
2013

УДК 504
ББК 20.18
К64

Утверждено к изданию редакционно-издательским советом
Сыктывкарского лесного института

Ответственный редактор:

А. П. Карманов, доктор химических наук, профессор

Коньк, О. А.
К64 **КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ, АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВЫ** [Электронный ресурс] : учебное пособие : самост. учеб. электрон. изд. / О. А. Коньк, Т. В. Шахова ; Сыкт. лесн. ин-т. – Электрон. дан. – Сыктывкар : СЛИ, 2013. – Режим доступа: <http://lib.sfi.komi.com>. – Загл. с экрана.

В учебном пособии представлены материалы, связанные с нормированием качества воды, атмосферного воздуха и почвы, определением классов опасности загрязняющих веществ и отходов, отбором проб для осуществления анализа, общими и суммарными показателями качества воды, неорганическими и органическими веществами, присутствующими в воде, организацией наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха, перечнем веществ, подлежащих контролю при загрязнении атмосферы, стационарными и передвижными постами наблюдения за качеством атмосферного воздуха.

УДК 504
ББК 20.18

Темплан 2013. Изд. № 138.

Самостоятельное учебное электронное издание

Коньк Ольга Ананиевна, кандидат технических наук, доцент
Шахова Татьяна Валериевна, преподаватель

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ, АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВЫ

Электронный формат – pdf. Объем 8,5 уч.-изд. л.
Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СЛИ),
167982, г. Сыктывкар, ул. Ленина, 39, institut@sfi.komi.com, www.sli.komi.com

Редакционно-издательский отдел СЛИ. Заказ № 356.

© СЛИ, 2013
© Коньк О. А., Шахова Т. В., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------------|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| Глава I. Нормирование качества воды, атмосферного воздуха и почвы | 6 |
| 1.1. Стандарты качества и основные загрязнители окружающей среды | 6 |
| 1.2. Нормирование качества воды | 9 |
| 1.3. Нормирование качества атмосферного воздуха | 15 |
| 1.4. Нормирование качества почвы | 19 |
| 1.5. Определение класса опасности загрязняющих веществ и отходов | 21 |
| Контрольные вопросы | 26 |
| Глава 2. Отбор проб для оценки качества воды, атмосферы и почвы | 27 |
| 2.1. Отбор проб для оценки качества воды | 27 |
| 2.2. Отбор проб для оценки качества атмосферного воздуха | 35 |
| 2.3. Отбор проб для оценки качества почвы | 40 |
| Контрольные вопросы | 45 |
| Глава 3. Контроль общих и суммарных показателей при определении качества воды | 46 |
| Контрольные вопросы | 63 |
| Глава 4. Контроль неорганических веществ при определении качества воды | 65 |
| Контрольные вопросы | 98 |
| Глава 5. Контроль органических веществ при определении качества воды | 99 |
| Контрольные вопросы | 126 |
| Глава 6. Контроль загрязнения атмосферного воздуха | 128 |
| 6.1. Организация наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха | 128 |
| 6.2. Перечень веществ, подлежащих контролю при загрязнении атмосферы | 132 |
| 6.3. Стационарные и передвижные посты наблюдения за качеством атмосферного воздуха | 134 |
| Контрольные вопросы | 143 |
| Библиографический список | 144 |

ВВЕДЕНИЕ

На всех стадиях своего развития человек был тесно связан с окружающим миром. Но с тех пор как появилось высокоиндустриальное общество, опасное вмешательство человека в природу резко усилилось, расширился объём этого вмешательства, оно стало выражать разнообразные проявления и сейчас грозит стать глобальной опасностью для человечества. Расход невозполнимых видов сырья повышается, все больше пахотных земель выбывает из экономики, так на них строятся города и заводы. Биосфера Земли подвергается нарастающему антропогенному воздействию.

Наиболее масштабным и значительным является химическое загрязнение окружающей среды несвойственными ей веществами химической природы (диоксины, дифенилы, фураны и др.). Среди них – аэрозольные и газообразные загрязнители промышленно-бытового происхождения. Прогрессирует накопление углекислого газа в атмосфере. Дальнейшее развитие этого процесса будет усиливать нежелательную тенденцию в сторону повышения среднегодовой температуры на планете.

Наибольшее количество загрязнений антропогенного происхождения попадает в атмосферу в результате сжигания различных видов топлива, основу которого составляют органические вещества – нефть и нефтепродукты, каменный и бурый угли, горючие сланцы, газ, дрова, торф. Больше всего минеральных частиц образуется при сжигании горючих сланцев, бурого угля и торфа. Используя эти виды топлива тепловые электростанции выбрасывают в атмосферу существенное количество загрязняющих веществ.

Вызывает тревогу продолжающееся загрязнение водных объектов фенолами, маслами, нефтепродуктами, ПАВ, пестицидами и агрохимикатами. Происходит деградация почвы и она становится не пригодной для выращивания продуктов питания, продуцирования кислорода, азота, необходимых для поддержания равновесия между литосферой и атмосферой.

Еще одна категория весьма опасных загрязнителей вод и почв – тяжелые металлы. Фоновое содержание их в природной среде настолько мало, что большинство таких элементов обнаруживается лишь в следовых количествах или вообще не обнаруживаются самыми чувствительными современными методами. Антропогенные источники увеличения содержания тяжелых металлов в почвах и природных водах весьма разнообразны. Это, конечно, промышленное производство, в стоках которого часто содержатся соли тяжелых металлов в недопустимо высоких концентрациях. В водоемах тяжелые металлы накапливаются в донных отложениях в слабосвязанной форме и при изменениях кислотности и температуры воды вновь переходят в растворимое состояние и мигрируют с током воды на огромные расстояния.

Оценка окружающей среды предполагает сравнение ее состояния с определенными нормами. В качестве критериев могут выступать показатели естественного ненарушенного состояния природных комплексов или фоновые

параметры среды. Разрабатываются нормативные показатели, характеризующие меру возможного воздействия человека на природу.

Нормативные показатели устанавливаются на основе специальных исследований или в результате экспертных оценок. Поскольку экономически, а нередко и технологически невыполнимо исключить выбросы вредных веществ в атмосферу и водоемы, приходится вводить нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ. Все существующие нормы ПДК представляют собой компромисс между допустимым и реально существующим уровнем загрязнения окружающей среды. В практике мониторинговых наблюдений используются две основные группы нормативных показателей: санитарно-гигиенические и экологические.

Санитарно-гигиенические показатели устанавливаются исходя из требований экологической безопасности населения. К ним в первую очередь относятся ПДК загрязняющих веществ в воздухе, воде, почвах и продуктах питания, а также нормы предельно допустимых выбросов (ПДВ) загрязняющих веществ в воздух и водоемы.

Степень загрязнения окружающей среды принято оценивать по кратности превышения ПДК и ПДВ, классу опасности (токсичности) веществ, допустимой повторяемости концентраций заданного уровня, количеству химических элементов и соединений. В случае одновременного присутствия нескольких загрязняющих веществ используются суммарные показатели.

Сегодня оценка качества окружающей среды осуществляется дифференцированно по следующим направлениям: качество воздушного бассейна, водного бассейна, почвенного слоя.

В связи с вышесказанным, студентам природоохранных специальностей предлагается овладеть знаниями и умениями, связанными с контролем качества воды, атмосферного воздуха и почвы.

Учебная дисциплина «Контроль качества воды, атмосферного воздуха и почв» является специальной факультативной дисциплиной в Государственном образовательном стандарте высшего профессионального образования при подготовке инженеров-экологов по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и бакалавров направления «Защита окружающей среды».

В процессе изучения данной дисциплины студентам предлагается ознакомиться с нормированием качества воды, атмосферного воздуха и почвы, определением классов опасности загрязняющих веществ и отходов, отбором проб для осуществления анализа, общими и суммарными показателями качества воды, неорганическими и органическими веществами, присутствующими в воде, организацией наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха, перечнем веществ, подлежащих контролю при загрязнении атмосферы, стационарными и передвижными постами наблюдения за качеством атмосферного воздуха.

Для проверки полученных знаний студентам предлагаются в конце каждой главы контрольные вопросы.

ГЛАВА 1. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ, АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ПОЧВЫ

1.1. СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА И ОСНОВНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Осознание обществом необходимости предотвращать разрушение окружающей среды привело к возникновению нового вида его взаимодействия с ней в форме охраны природы. В части природопользования она охватывает все отрасли материального производства, процессы потребления разнообразной продукции и эксплуатацию технических систем, быт и отдых населения.

Одно из направлений охраны природы - разработка нормативных и законодательных актов в этой области. К их числу относятся стандарты качества природной среды, которые устанавливают ее оптимальные характеристики, достигаемые при существующем уровне технического прогресса и обеспечивающие сохранение здоровья населения, развитие животного и растительного мира. Стандарты являются обязательными для использования на всей территории страны. Это обеспечивает применение единых и обязательных методов и правил охраны природы, а также единой терминологии.

Широкомасштабная деятельность по разработке стандартов и нормативов в области охраны окружающей среды получила развитие с середины 60-х годов. В 80-е годы природоохранные органы уже более 100 государств в той или иной степени использовали в практической работе различные системы экологических нормативов.

Стандарты подразделяют на *экологические и эмиссионные* [1].

Экологические стандарты устанавливают предельно допустимые нормы антропогенного воздействия на природную среду, превышение которых угрожает здоровью человека, пагубно для растительного и животного мира. Такие нормы оформляют в виде ПДК загрязняющих веществ и ПДУ. Последние разработаны, например, для шумовых и электромагнитных загрязнений.

Эмиссионные стандарты (нормативы) качества природной среды регламентируют экологически безопасные количества загрязнителей, выделяющихся при работе производственных, коммунально-бытовых и аналогичных объектов. К ним относятся ПДВ в атмосферу и НДС в водный бассейн. В эту же группу входят *нормативы размещения* различных *отходов*, включая токсичные и радиоактивные, нормативы (лимиты) водопользования (водоотведения) и некоторые другие.

При нормировании ПДК используют принцип лимитирующих показателей, в соответствии с которым нормирование производят по наиболее чувствительному для обслуживающего персонала или окружающей среды индексу. Так, если запах вещества ощущается при концентрациях, не оказывающих влияния на здоровье человека окружающую среду, то

нормирование производят с учетом порога обонятельного ощущения. Если вещество оказывает на окружающую среду вредное воздействие в меньших концентрациях, чем на организм человека, то при нормировании исходят из порогового действия этого вещества на окружающую среду.

С целью соблюдения стандартов качества окружающей среды при размещении, проектировании и вводе в эксплуатацию новых и реконструкции имеющихся предприятий, сооружений и других объектов, при внедрении новых технологических процессов и оборудования должны предусматриваться улавливание, утилизация, обезвреживание вредных веществ и отходов или полное исключение их выбросов и сбросов. При этом исходят из того, что их совокупность в пределах ПДВ, ПДС и вредных физических воздействий обеспечивает соблюдение нормативов предельно допустимых концентраций и предельно допустимых уровней. Таким образом, эмиссионные нормативы непосредственно связаны с экологическими, т.е. с ПДК.

Если в воздухе городов и других населенных пунктов концентрация вредных веществ уже превышает ПДК, а значения ПДВ по объективным причинам предприятиями не могут быть достигнуты, то для таких предприятий разрешено устанавливать ВСВ вредных веществ. При этом оговаривается необходимость поэтапного снижения показателей выбросов вредных веществ до значений, которые обеспечивают соблюдение ПДВ.

При невозможности уменьшения загрязнений до установленных нормативов соответствующие предприятия, сооружения и иные объекты могут быть закрыты или их профиль подлежит изменению. Такие меры за последние годы приняты к предприятиям, расположенным в районе музея-усадьбы «Ясная Поляна» (агломерационная фабрика Косогорского металлургического комбината), Кондопогскому и Байкальскому целлюлозно-бумажным комбинатам, Кемеровскому коксохимическому заводу и другим объектам.

Запрещено: размещение в населенных пунктах терриконов, отвалов, промышленных отходов, промышленного и бытового мусора, сжигание отходов, загрязняющих воздух, на территории предприятий, учреждений, организаций и населенных пунктов при несоблюдении требований по охране окружающей среды.

Природоохранные мероприятия, проводимые пользователями природных ресурсов, в принципе должны полностью компенсировать отрицательное действие производства на окружающую среду и осуществляться за счет их собственных средств и кредитов. Лишь в отдельных случаях допускается финансирование текущих мероприятий за счет централизованных источников.

Законодательством об охране окружающей среды, как уже отмечено, предусматривается ряд нормируемых показателей ее качества. Основными среди них являются предельно допустимые концентрации вредных и загрязняющих веществ.

Предельно допустимая концентрация вещества - это такая его концентрация, при воздействии которой на организм человека и окружающую среду периодически или в течение всей жизни, прямо или опосредствованно через экологические системы или через возможный экономический ущерб, не возникает ни прямого, ни косвенного вредного воздействия, обнаруживаемого современными методами исследования сразу или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений [4].

Под прямым воздействием имеется в виду нанесение организму временного раздражения, вызывающего кашель, головные боли, ощущение запаха и т.п., которое наступает при превышении пороговой величины концентрации вещества. К прямому воздействию относится также влияние тех вредных веществ, которые, накапливаясь в организме, при превышении определенной дозы могут вызывать патологические изменения.

Под косвенным воздействием имеются в виду такие изменения в окружающей среде, которые, не оказывая вредного влияния на организм человека, ухудшают обычные условия обитания, например увеличивают число туманных дней, поражают зеленые насаждения и т.п.

В настоящее время **установлены ПДК для более чем 2500 индивидуальных веществ**, находящихся в различном агрегатном состоянии (твердом, жидком или газообразном).

Величины ПДК устанавливаются главным образом на основании изучения влияния веществ на человеческий организм без постановки специальных испытаний. Последние допускаются лишь в отдельных случаях, например для обнаружения порогов восприятия запахов. Значительная часть ПДК определяется в опытах на животных (белых крысах, морских свинках и др.) В специальных камерах животных подвергают круглосуточному воздействию вредного вещества в воздухе в течение 3-4 мес. с параллельным исследованием его влияния на различные органы животных. При этом используют комплекс методов (биологических, биохимических, физиологических, генетических). С определенной степенью корректности полученные данные интерпретируют применительно к человеческому организму.

Поскольку люди по-разному реагируют на загрязнения, то пороговая концентрация вредных веществ определяется по реакциям наиболее восприимчивых индивидов. Величины ПДК устанавливаются обычно с двухкратным запасом по отношению к пороговым величинам. В отдельных случаях для особо опасных веществ ПДК берутся с еще большим запасом. Так, для бенз(а)пирена, дающего канцерогенный эффект, был принят десятикратный запас ПДК.

Ряд вредных веществ при выбрасывании в окружающую среду превращается в другие соединения, часто более токсичные. В связи с этим необходимо использовать реально установившиеся концентрации первоначально выбрасываемых веществ и продуктов их взаимодействия.

Нужно также учитывать, что при одновременном присутствии нескольких вредных соединений, что обычно имеет место, может наблюдаться

эффект их однонаправленного (суммированного) действия. В этих случаях суммарная концентрация C загрязняющих веществ не должна превышать единицы:

$$C - \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1 \quad (1)$$

В формуле (1) C с индексами - концентрации вредных веществ в окружающей среде, ПДК с индексами - соответствующие предельные концентрации этих же соединений.

В настоящее время в нормативных документах отражено несколько десятков групп веществ, обладающих эффектом суммации. Назовем некоторые из них: ацетон и фенол; аэрозоли пентавалентного оксида ванадия и оксида хрома трехвалентного; сернистый ангидрид с аэрозолем серной кислоты или с металлическим никелем, сероводородом, озоном, диоксидом азота, фенолом, фтористым водородом; аммиак и оксид азота; оксид углерода и пыль цементного производства.

В последние годы наметилась тенденция определения эффектов суммации с использованием методов регрессионного анализа (парные и множественные корреляции).

Анализ изменения за длительное время устанавливаемых величин ПДК показывает, что они постоянно ужесточаются в результате введения все более низких их значений для отдельных веществ и расширения групп суммации. Последнее означает уменьшение допустимых концентраций веществ, входящих в эти группы. Такое ужесточение норм в ближайшие 20 лет после 1990 г., по прогнозным оценкам, в среднем может достичь 10-12 раз.

При оценке степени загрязнения используют несколько нормативных показателей, в определенной степени различных для атмосферы, водной среды, почв и пищевых продуктов.

1.2. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Под качеством воды в целом понимается характеристика ее состава и свойств, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования (ГОСТ 17.1.1.01-77), при этом критерии качества представляют собой признаки, по которым производится оценка качества воды.

Нормирование качества воды рек, озер и других водоемов проводят в соответствии с «Санитарными правилами и нормами охраны поверхностных вод от загрязнения» (СПН) [16].

В отличие от атмосферы, которая хорошо усредняется и может рассматриваться как единое целое, водные бассейны более изолированы. В связи с этим по народнохозяйственной значимости и характеру использования водоемы подразделяют на две категории:

1 - питьевого и культурно-бытового назначения;

2 - рыбохозяйственного назначения.

Вторая категория водных объектов, в свою очередь, делится на два типа:

- объекты, используемые для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб, обладающих высокой чувствительностью к кислороду;
- объекты для всех других видов рыбохозяйственной деятельности.

Основным нормирующим показателем, характеризующим качество воды является ПДК.

Предельно допустимая концентрация вредного (загрязняющего) вещества в воде водоема (ПДК_в) - это такая его концентрация, которая не оказывает негативного влияния на организм человека при различных видах употребления воды (для питья, приготовления пищи, гигиенических целей и для отдыха).

При установлении ПДК_в принимают во внимание несколько **лимитирующих показателей вредности**, т.е. под ним понимают определенное наиболее неблагоприятное воздействие каждого вещества. Для водоемов питьевого и культурно-бытового назначения используют три вида ЛПВ: **санитарно-токсикологический, общесанитарный и органолептический**. Для водоемов рыбохозяйственного назначения дополнительно применяют еще два ЛПВ: **токсикологический и рыбохозяйственный**.

Органолептический показатель вредности характеризует способность вещества изменять органолептические свойства воды.

Общесанитарный показатель 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.

Рыбохозяйственный показатель вредности определяет порчу качества 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 организмы, населяющие водный объект.

На качество природных вод влияют **природные и антропогенные факторы**.

Формирование химического состава природных вод определяют в основном две группы факторов:

• **прямые факторы**, непосредственно воздействующие на воду (т. е. действие веществ, которые могут обогащать воду растворенными соединениями или, наоборот, выделять их из воды), - состав горных пород, живые организмы, хозяйственная деятельность человека;

• **косвенные факторы**, определяющие условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой: климат, рельеф, гидрологический режим, растительность, гидрогеологические и гидродинамические условия и пр.

По характеру своего воздействия факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, целесообразно разделить на следующие группы:

- физико-географические (рельеф, климат, выветривание, почвенный покров);

- геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);

- физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);

- биологические (деятельность растений и живых организмов);

- антропогенные (все факторы, связанные с деятельностью человека).

Учитывая вышесказанное, **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_{Рх}) - 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 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.

Состав и свойства воды проточных водоемов для объектов питьевого и культурно-бытового назначения должны соответствовать нормам в створах, расположенных на расстоянии 1 км выше ближайшего по течению водостока, а в непроточных водоемах - в радиусе одного километра от пункта водопользования. Состав и свойства воды в рыбохозяйственных водоемах при рассеивающем выпуске (наличии течения) должны отвечать нормам в месте слива сточных вод, а при отсутствии течения - не далее чем в 500 м от места выпуска.

Нормами установлены **ПДК более 2000 вредных веществ в водоемах питьевого и культурно-бытового назначения** и **более 1150 вредных ве-**

ществ в водоемах рыбохозяйственного назначения. Для последних ПДК, как правило, ниже, чем для первых (табл. 1). Это обусловлено тем, что рыбы для получения необходимого количества кислорода пропускают через жабры и вводят в организм больше токсических веществ (при равных концентрациях), чем теплокровные животные и человек пропускают с воздухом через легкие или потребляют с хозяйственно-питьевыми водами.

При наличии в водоемах нескольких вредных веществ его санитарное состояние должно отвечать требованиям соотношения (1) по каждому из ЛПВ. Таким образом, для водоемов питьевого и культурно-бытового назначения проверяется выполнение трех неравенств, а для водоемов рыбохозяйственного назначения - пяти. При этом каждое вещество учитывают только в одном неравенстве.

Таблица 1

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водоемов, мг/л

| Вещество | Категория водоема | | | |
|-----------|-----------------------------|-------|-------------------|-------|
| | I | | II | |
| | ЛПВ | ПДК | ЛПВ | ПДК |
| Бензол | Санитарно-токсикологический | 0,500 | Токсикологический | 0,500 |
| Бензин | Органолептический | 0,100 | Рыбохозяйственный | 0,050 |
| Керосин | Органолептический | 0,100 | Рыбохозяйственный | 0,050 |
| Cd^{2+} | Санитарно-токсикологический | 0,010 | Токсикологический | 0,005 |
| Cu^{2+} | Органолептический | 1,000 | Токсикологический | 0,010 |
| Zn^{2+} | Общесанитарный | 1,000 | Токсикологический | 0,100 |
| Фенолы | Органолептический | 0,001 | Рыбохозяйственный | 0,001 |
| Цианиды | Санитарно-токсикологический | 0,100 | Токсикологический | 0,050 |
| Cr^{6+} | Органолептический | 0,100 | Токсикологический | 0,001 |

При отсутствии экспериментально установленных значений ПДК_в могут быть рассчитаны ВДК_в.

В конкретных случаях определения лимитирующих показателей принимают наименьшие для данного вещества значения ПДК.

При выделении зон чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия предложено использовать суммарный показатель химического загрязнения (ПХЗ-10). Его расчет ведут по десяти соединениям с максимальным превышением ПДК:

(2)

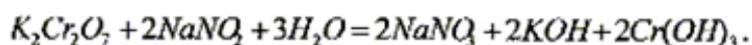
где индексы при концентрациях C и $ПДК$ обозначают порядковый номер суммируемого соединения.

Концентрация вредных веществ в водоемах, как и в атмосфере, зависит от их количества, выбрасываемого всеми источниками загрязнения. Чтобы эти концентрации не превышали ПДК, для каждого источника загрязнения устанавливают величину *норматива допустимого сброса (НДС)* - массы вещества, максимально возможной к отведению в единицу времени в данном пункте объекта при условии сохранения качества воды в контрольном пункте. Значения НДС устанавливают на основе ПДК в местах пользования, с учетом ассимилирующей способности водного объекта и других факторов. Величины НДС для источника в целом используют для расчета НДС каждого из природопользователей. В общем принципы оценки НДС для водных источников аналогичны принятым при нормировании выбросов в атмосферу.

Важными характеристиками качества воды являются показатели биологического потребления кислорода, полного биологического потребления кислорода и химической потребности в кислороде, определяемые в мгО₂/л воды.

БПК - количество О₂, использованное в биологических процессах окисления органических веществ до диоксида углерода и воды за определенное время (2, 5, 8, 10, 20 сут). За стандартное обычно принимается биологическое потребление кислорода за 5 сут при 20 °С (БПК₅).

БПК_{полн} - потребление кислорода до начала процессов нитрификации, т.е. окисления нитритов до нитратов, например по реакции:



За начало нитрификации принимают появление в воде 0,01 мг/л нитратов. Во многих случаях БПК_{полн} близка по значениям к БПК₂₀. Полная биологическая потребность воды в кислороде при 20 °С не должна превышать 3,0 мг/л.

ХПК - количество кислорода, эквивалентное расходуемому окислителем на все восстановители, содержащиеся в воде. ХПК определяется бихроматным методом и включает кислород БПК_{полн}, а также кислород, расходуе-

мый на нитрификацию, на перевод серы в сернистый ангидрид и другие возможные окислительные процессы.

Величины БПК₅, БПК_{полн} и ХПК некоторых соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Биологические показатели водных растворов вредных веществ на уровне ПДК, мг О₂/л воды

| Вещество | БПК ₅ | БПК _{полн} | ХПК |
|--------------------------|------------------|---------------------|------|
| Анилин | 1,76 | 1,90 | 2,41 |
| Ацетоны | 1,12 | 1,68 | 2,17 |
| Бензин | - | 0,11 | 3,54 |
| Бензол | 0,50 | 1,15 | 3,07 |
| Метиловый спирт | 0,60 | 1,05 | 1,50 |
| Мочевина | - | - | 1,15 |
| Углерод четыреххлористый | - | - | 0,21 |
| Уксусная кислота | - | 0,86 | 1,07 |
| Фенол | 1,10 | 1,18 | 2,38 |
| Формальдегид | 0,68 | 0,72 | 1,07 |

Другие нормативы рассмотрим на примере водоемов питьевого и культурно-бытового назначения.

Взвешенные вещества (грубодисперсные взвеси) нормируются на уровне 0,25 мг/л.

Плавающие примеси (пленки, пятна минеральных масел и другие скопления) на поверхности водоема не должны обнаруживаться.

Запахи, привкусы, ощущаемые непосредственно или после хлорирования, не могут иметь интенсивность более двух баллов по пятибалльной шкале. Вода не должна передавать посторонних запахов и привкусов мясу рыбы.

Окраска воды не должна фиксироваться в столбике высотой 20 см.

Температура воды летом в результате спуска сточных вод не может повышаться более, чем на 3 °С по сравнению со среднемесячной температурой воды самого жаркого месяца года за последние 10 лет.

рН - в пределах 6,5-8,5.

Минеральный состав - по сухому остатку не более 1000 мг/л, в том числе хлоридов 350 мг/л и сульфатов 500 мг/л.

Растворимый кислород - не менее 4 мг/л в любой период года в пробе, взятой до 12 часов дня.

Возбудители заболеваний (бактериальное загрязнение воды). Вода не должна иметь колииндекс (число кишечных палочек) более 1 тыс. в одном литре при остаточном хлоре (после обеззараживания) не менее 1,5 мг/л.

Санитарные нормы и правила охраны поверхностных вод от загрязнения запрещают сбрасывать сточные воды в водоемы, если они:

- могут быть устранены путем усовершенствования технологии, максимального использования в системах оборотного водоснабжения или устройства бессточных производств;
- включают ценные отходы, которые можно утилизировать на данном или другом предприятии;
- содержат исходное сырье, реагенты, полу- и конечные продукты в количествах сверх установленных нормами технологических потерь;
- в виде кубовых остатков и технологических отходов;
- могут быть использованы для орошения в сельском хозяйстве при соблюдении санитарных требований.

1.3. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Предельно допустимые концентрации веществ, загрязняющих атмосферу, в России впервые были введены в 1951 г. Они нормировали содержание в воздухе 10 вредных веществ (пыль, сернистый ангидрид, оксид углерода и т.д.). К 1991 г. их было уже 497, в настоящее время - 589.

Применительно к атмосфере различают ПДК: максимальные разовые вредные веществ в воздухе населенных мест ($ПДК_{м.р}$), среднесуточные вредные веществ в воздухе населенных мест ($ПДК_{с.с}$), вредных веществ в воздухе рабочей зоны ($ПДК_{р.з}$). Все они измеряются массой загрязняющего вещества в единице объема воздуха ($мг/м^3$) при нормальных условиях (давление 1 атм, температура $0^{\circ}C$) [4].

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе населенных пунктов регламентируются списком Министерства здравоохранения СССР № 3086-84 с дополнениями, устанавливающими класс опасности вещества, допустимые максимальные разовые и среднесуточные концентрации примесей.

$ПДК_{м.р}$ - это концентрация, не вызывающая рефлекторных реакций в организме человека (ощущение запаха, световая чувствительность, изменение биоэлектрической активности головного мозга и т.п.). $ПДК_{м.р}$ - основная характеристика опасности тех вредных веществ, которые оказывают немедленное раздражающее действие, ограниченное временем (не более 20 мин). Продолжительность отбора пробы для определения максимальных разовых концентраций также составляет 20 мин.

$ПДК_{с.с}$ - это концентрация вещества в воздух населенного пункта не оказывающая на человека прямого или косвенного негативного влияния при неопределенно долгом круглосуточном вдыхании. Она применяется для предупреждения общетоксического, канцерогенного, мутагенного и другого вредного воздействия вещества при его накоплении в организме человека. При этом имеются в виду среднесуточные концентрации в среднем за год, а

не за каждые отдельные сутки. Суточные концентрации веществ определяются из данных непрерывного, в течение 24 ч, отбора пробы.

Для веществ, которые и обладают немедленным раздражающим действием, и могут накапливаться в организме, устанавливается как ПДК_{м.р}, так и ПДК_{с.с}.

Для ряда территорий вводят более строгие, чем для населенных мест, нормативы ПДК. Так, в зонах санаторной охраны курортов, местах размещения крупных санаториев и домов отдыха, зонах отдыха городов они на 20 % меньше, чем в жилых районах.

ПДК_{р.з} - это концентрация вещества в воздухе, не вызывающая у трудящихся, находящихся на рабочем месте по 8 ч пять раз в неделю, заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследования, как в течение всей трудовой деятельности, так и в отдаленной перспективе [6].

Россия была одной из первых стран, где в середине 20-х годов нынешнего столетия стали определять ПДК_{р.з}. В 30-е годы аналогичные ПДК введены в Германии и США.

Рабочей зоной в соответствии с гигиеническими нормами [6] считается пространство высотой до 2 м над уровнем пола или площадки, на которых находился место постоянного или временного пребывания рабочего.

ПДК_{р.з}, как правило, значительно больше, чем для населенных мест. Это объясняется тем, что на предприятии люди присутствуют лишь часть суток, там не могут находиться дети и пожилые люди с ослабленным здоровьем. Кроме того, сами критерии чистоты воздуха для рабочей зоны менее жестки, чем для воздуха жилых районов. В последних не допускается, например, ощущения посторонних запахов во избежание дискомфорта. В рабочей же зоне требуется лишь не нанести ущерб здоровью человека за время пребывания на работе. Так, ПДК_{м.р} для сероводорода составляет 0,008 мг/м³, а ПДК_{р.з} для него равно 10 мг/м³.

Предельно допустимые концентрации веществ для лесных массивов приведены в табл. 3.

Для некоторых рабочих помещений ПДК_{р.з} устанавливают, исходя не из гигиенических, а из технологических соображений. Эта величина может быть на порядок более жесткой (помещения электронно-вычислительных машин, сборки полупроводниковых приборов и т.п.).

В ряде случаев ПДК_{р.з} ниже ПДК_{с.с} в 2-5 раз, а по ПДК_{м.р} для оксида азота и бензола - в 15 раз.

В зависимости от токсичности загрязнители атмосферы подразделяются на четыре класса опасности.

Концентрация вредных веществ в атмосфере зависит от их количества, выбрасываемого всеми источниками загрязнения. Чтобы эти концентрации не превышали ПДК, для каждого источника загрязнения устанавливают **предельно допустимый выброс (ПДВ)**.

Таблица 3

Предельно допустимые концентрации веществ для лесных массивов,
мг/м³

| Вещество | ПДК _{м.р.} | ПДК _{сс} |
|---|---------------------|-------------------|
| Азота оксид (в пересчете на NO ₂) | 0,040 | 0,020 |
| Аммиак | 0,100 | 0,040 |
| Бензол | 0,100 | 0,050 |
| Метанол | 0,200 | 0,100 |
| Пары серной кислоты | 0,100 | 0,030 |
| Сернистый газ | 0,300 | 0,020 |
| Сероводород | 0,080 | 0,080 |
| Твердые частицы (пыль) | 0,200 | 0,050 |
| Фтористые соединения (в пересчете на фтор) | 0,020 | 0,003 |
| Формальдегид | 0,020 | 0,003 |

ПДВ - это максимально возможная для данного источника за единицу времени масса выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

Величина ПДВ зависит от местоположения источника по отношению к жилым районам, сочетания выбросов рассматриваемого и других источников, условий рассеивания загрязнителей, температуры воздуха, рельефа местности и других факторов. Поэтому для одинаковых источников загрязнений величины ПДВ могут быть разными. Их устанавливают отдельно для каждого из загрязняющих веществ.

Для неорганизованных выбросов и совокупности мелких одиночных источников (вентиляционные выбросы, выбросы стационарных энергоустановок и т.п.) определяют суммарные ПДВ.

Единицей измерения ПДВ является масса загрязнителей в граммах, выбрасываемая за секунду. Контрольные значения предельно допустимых выбросов не должны превышать в любой двадцатиминутный интервал времени. В целях удобства расчетов при проектировании по каждому веществу для индивидуального источника и в целом для предприятия определяют также выброс в тоннах за год.

Сущность расчета ПДВ состоит в том, чтобы выбросы от данного источника в совокупности с выбросами других источников и с фоновой концентрацией C_{ϕ} не создавали приземную концентрацию C вредного вещества, превышающую ПДК:

$$C + C_{\phi} < \text{ПДК}, \quad (3)$$

Порядок и правила установления ПДВ определяет ГОСТ 17.2.3.02-78. В частности, для высокого одиночного источника загрязнения, выбрасывающего нагретые газы,

$$ПДВ_{(г)} = K_p (ПДК - C_{\phi}) = \frac{(ПДК - C_{\phi}) H^2 \sqrt{V \Delta T}}{A F m n}, \quad (4)$$

где K_p - коэффициент разбавления загрязняющего вещества, м³/с;
 H - высота источника выброса над земной поверхностью, м;
 V - объем выбрасываемого газа, м³/с;
 T - разность температур выбрасываемой смеси и воздуха, °С;
 A - коэффициент температурной стратификации (неоднородности) атмосферы, с²⁷³*мг* °С^{1/3}/г; F, m, n - безразмерные коэффициенты.

Под коэффициентом разбавления понимают объем чистого воздуха, необходимого для снижения концентрации выбрасываемого в 1 с загрязненного вещества до уровня ПДК.

Расчет ПДВ в тоннах за год производится на основе методов, утвержденных Госкомгидрометом 10.03.1981 г. с изменениями от 12.09.1982 г.

Работы по установлению ПДВ для всех предприятий и объектов населенного пункта производятся под руководством назначенной для него головной организации. Предельно допустимые выбросы согласуются с организацией, осуществляющей контроль за состоянием атмосферы воздуха от загрязнений. Нормы ПДВ для предприятий пересматриваются не реже одного раза в 5 лет.

Если по предприятию или группе предприятий, расположенных в одном районе, значения ПДВ по объективным причинам не могут быть получены сразу, то по согласованию с органами Госкомприроды допускается их поэтапное достижение. Значения ВСВ устанавливаются с учетом передового экологического опыта в технологии данного производства и, наряду с ПДК, пересматриваются не реже одного раза в 5 лет.

В ряде случаев, особенно при проектировании новых производств, нормативная база отсутствует. В такой ситуации могут быть использованы расчетные методы определения временных нормативных показателей.

Применение расчетных методов продиктовано стремлением устранить разрыв между ростом числа новых химических соединений, поступающих в окружающую среду, и реальными возможностями быстрого установления для них экспериментально обоснованных ПДК. Практика показывает, что по мере накопления базы опытных данных и совершенствования методов расчетов вычисленные значения ВДК все более приближаются к экспериментальным и узаконенным значениям ПДК (коэффициент корреляции на уровне 0,7).

Материалы, касающиеся обоснования ВДК конкретных химических соединений, поступают в соответствующие проблемные комиссии Минздрава, где они рассматриваются и утверждаются. Срок действия ВДК 2-3 года, но он может быть продлен.

На основе ВДК санитарно-гигиенические институты Минздрава по договору с заказчиком разрабатывают для интересующего вещества временный

ОБУВ. До окончания разработки ПДК токсичность выбрасываемого вещества обычно оценивается по аналогии с токсичным действием близкого ему по химическому строению вещества, для которого величины ВДК и ОБУВ уже установлены. В настоящее время известны ОБУВ более чем 1200 веществ.

1.4. НОРМИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПОЧВЫ

Нормирование химического загрязнения почв устанавливается по предельно допустимым концентрациям (ПДК_п) [2]. По своей величине ПДК_п значительно отличаются от принятых допустимых концентраций для воды и воздуха (в большую сторону). Это объясняется тем, что непосредственное поступление вредных веществ в организм из почвы происходит лишь в исключительных случаях и незначительных количествах, в основном через контактирующие с почвой среды (вода, воздух, растения). Нормы ПДК для почв стали вводиться лишь с 1980 г. и в настоящее время установлены для немногим более ста веществ.

ПДК_п - это концентрация химического вещества (мг/кг) в пахотном слое почвы, которая не должна вызывать прямого или косвенного отрицательного влияния на соприкасающиеся с почвой среды и здоровье человека, а также на самоочищающую способность почвы. Регламентирование загрязнения осуществляется в соответствии со списками № 2264-80 от 30.10.1980 г., № 2546-82 от 30.04.1982 г., приложением к списку № 2546-82 Минздрава СССР, санитарными нормами допустимых концентраций химических веществ в почве (СанПин 42-128-4433-87) и другими документами.

ПДК_п учитывает шесть лимитирующих показателей: органолептический (ОЛ), общесанитарный (ОС), токсикологический (ТЛ), фитоаккумуляционный (ФА), миграционный водный (МВ) и миграционный воздушный (МВ).

Органолептический показатель - это минимальное содержание вещества в почве, вызывающее достоверные отрицательные изменения в пищевой ценности растительной пищи.

Общесанитарный показатель характеризует самоочищающую способность почвы и микробиоценоз. Он представляет собой максимальную концентрацию токсиканта в почве, которая за 7 сут не приводит к сокращению на 50 % и более численности микроорганизмов или к отрицательным изменениям (свыше 25 %) двух и более показателей биологической активности почвы.

Токсикологический показатель - максимальная не действующая на организм человека при непосредственном контакте доза загрязнителя в почве.

Остальные лимитирующие показатели - это количество токсикантов в почве, при которых их концентрация соответственно в сельскохозяйственных

растениях, грунтовых водах и воздухе не превышает ПДК для пищевых продуктов, воды водоемов и атмосферы.

ПДК_п некоторых веществ даны в табл. 4.

Таблица 4

Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ в почве

| Вещество | ПДК _р , мг/кг | Вещество | ПДК _р , мг/кг |
|---|--------------------------|--|--------------------------|
| Ацетальдегид | 10 по МВ | Перхлордивинил | 0,5 по ФА |
| Бенз(а)пирен | 0,02 по ОС | Ртуть | 2,1 по ОС |
| Бромфос | 0,4 по ФА | Свинец | 32 по ОС |
| Ванадий | 150 по ОС | Сера элементарная | 160 по МВ |
| Изопропилбензол | 0,5 по МВ | Серная кислота | 160 по ОС |
| Кадмий | 1,14 по ОС | Сероводород | 0,4 по МВ |
| Кобальт | 5 по ОС | Стирол | 0,1 по МВ |
| Ксилол | 0,3 по ФА | Суперфосфат (P ₂ O ₅) | 200 по ФА |
| Марганец | 1500 по ОС | Сурма | 4,5 по ОС |
| Медь | 3 по ОС | Формальдегид | 7 по МВ |
| Мышьяк | 2 по ОС | Фтор | 10 по ФА |
| Никель | 4 по ОС | Хлористый калий | 560 по МВ |
| Оксид фосфора P ₂ O ₅ | 200 по ФА | Хром | 0,05 по ОС |
| Отход флотации угля | 3000 по ОС, МВ | Цинк | 23 по ОС |

В случае применения новых химических соединений, для которых отсутствуют ПДК_п, проводят расчет временных допустимых концентраций (ВДК_п):

$$\text{ВДК}_p = 1,23 + 0,481g \text{ ПДК}_{np}, \quad (5)$$

где ПДК_{np} - предельно допустимая концентрация для продуктов (овощные и плодовые культуры), мг/кг.

Для почв установлены нормы ВДК свыше 75 соединений.

При выявлении зон чрезвычайной ситуации и экологического бедствия загрязнение почв оценивается по суммарному показателю Z_c химического загрязнения. Он определяется как сумма коэффициентов концентраций отдельных компонентов загрязнений по формуле

$$Z_c = K_{c1} + \dots + K_{cn} - (n - 1), \quad (6)$$

где n - число определяемых элементов;

K_{ci} - коэффициент концентрации i -го загрязнителя, равный частному от деления его массовых долей в загрязненной и «фоновой» почвах (для тяжелых металлов).

Для загрязняющих веществ антропогенного генезиса коэффициенты концентрации определяются как частное от деления массовой доли загрязнителя на его предельно допустимую концентрацию.

1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ОТХОДОВ

В зависимости от величины ПДК_{р.з.}, а также других показателей токсического действия все химические соединения разделены на 4 класса, нашедшие отражение в списках ПДК_{р.з.}, утвержденных Минздравом СССР. Первый класс составляют *чрезвычайно опасные*, второй - *высокоопасные*, третий - *умеренно опасные* и четвертый - *малоопасные вещества*. Критерии отнесения вещества к тому или иному классу опасности приведены в табл. 5.

Таблица 5

Классы опасности химических соединений
в зависимости от токсикометрических характеристик

| Показатель | Класс опасности | | | |
|--|-----------------|---------|----------|------------|
| | I | II | III | IV |
| ПДК _{р.з.} , мг/м ³ | Менее 0,1 | 0,1-1 | 1-10 | Более 10 |
| ДЛ ₅₀ при введении в желудок, мг/кг | Менее 15 | 15-150 | 150-5000 | Более 5000 |
| ДЛ ₅₀ при нанесении на кожу, мг/кг | Менее 100 | 100-500 | 500-2500 | Более 2500 |
| ЛК ₅₀ , мг/л | 0,5 | 0,5-5 | 5-50 | 50 |
| КВНО | Более 300 | 300-30 | 30-3 | Менее 3 |
| З _{ост} | Менее 6 | 6-18 | 18-54 | Более 54 |
| З _{хр} | Более 10 | 10-5 | 5-2,5 | Менее 2,5 |

В ней:

ДЛ₅₀ и *ДЛ_{50к}* - летальные дозы химического вещества (мг/кг), вызывающие гибель 50 % животных при попадании соответственно в организм и на кожу (в ряде работ используется запись LD₅₀ и LD_{50к});

ЛК₅₀ - летальная концентрация вещества (мг/л), вызывающая при дыхании (мыши - 2 ч, крысы - 4 ч) гибель 50 % животных;

КВНО - коэффициент возможного ингаляционного отравления - отношение максимально допустимой концентрации вещества в воздухе при 20 °С к ЛК₅₀;

З_{ост} - зона острого действия, определяемая как отношение ЛК₅₀ к ПК_{ост};

ПК_{ост} - пороговая концентрация острого действия при однократной ингаляции воздуха, мг/л;

З_{хр} - зона хронического действия, определяемая как отношение ПК_{ост} к ПК_{хр};

ПК_{хр} - пороговая концентрация хронического действия, установленная на лабораторных животных при ингаляции воздуха по 4 ч пять раз в неделю на протяжении 4 мес., мг/л.

Определение класса опасности индивидуальных веществ и их смесей имеет существенное практическое значение. Оно позволяет наладить дифференцированный учет всех выбросов, обращая особое внимание на отходы I и II классов, обеспечить раздельное тарирование, транспортирование и хранение твердых и жидких токсичных отходов различных классов на свалках, полигонах и в котлованах. В частности, отходы IV класса опасности разрешено размещать на свалках бытовых отходов.

Порядок отнесения промышленных отходов к определенному классу опасности, способы их использования, обезвреживания и захоронения регламентируют «Временный классификатор токсичности промышленных отходов и методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов», утвержденные Министерством здравоохранения СССР и Госкомитетом СССР по науке и технике, продленные впоследствии Госкомсанэпиднадзором России. Однако определение класса опасности в соответствии с «Временным классификатором» требует проведения кропотливых исследований, длительность которых для каждого вещества составляет не менее двух лет. Поэтому, наряду с общими принципами для нахождения классов опасности, используют расчетные методы определения связанного с ними индекса токсичности K_i , что особенно важно для жидких и твердых токсичных отходов. Для последних, в частности, расчет ведется на основе ПДК_п (мг/кг) вредного компонента в почве (7), а при их отсутствии - по летальной дозе ДЛ₅₀ (мг/кг) в соответствии с формулой (8):

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_B)_i}, \quad (7)$$

где ПДК_i – предельно допустимая концентрация токсичного химического вещества, содержащегося в отходе, в почве, мг/кг;

S – коэффициент, отражающий растворимость его в воде, безразмерный и равный растворимости данного химического вещества в граммах на 100 г воды при 25°С, деленной на 100. Значение величины S находится в ин-

тервале от 0 до 1. При растворимости больше 100 г в 100 г воды коэффициент принимается равным 1;

C_B – содержание данного компонента в общей массе отхода, массовая доля;

i – порядковый номер данного компонента.

(8)

Здесь для i -го вещества:

S - безразмерный коэффициент, равный растворимости вещества при 25 °С (г на 100 г воды), разделенной на 100;

C_e - содержание в общей массе отходов в долях единицы;

F - парциальное давление, выраженное в долях единицы от одной атмосферы, определяемое только для веществ с температурой кипения ниже 80 °С.

При наличии в справочнике нескольких величин $ДЛ_{50}$, установленных на различных видах теплокровных животных, для расчета K выбирают наименьшее значение.

Рассчитав индекс токсичности, определяют класс токсичности отходов (табл. 6).

Таблица 6

Определение класса токсичности отходов по индексу токсичности

| Класс токсичности | Индекс токсичности K по ПДК _п | Индекс токсичности K по $ДЛ_{50}$ |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| I | Менее 2 | Менее 1,3 |
| II | 2-16 | 1,3-3,3 |
| III | 16,1-30 | 3,4-10 |
| IV | Более 30 | Более 10 |

В некоторых работах [1] предлагается скорректировать рассмотренные нормативные методы расчета индекса токсичности или определять класс опасности по индексу суммарной опасности. Последний рассчитывается только по данным о ПДК и концентрации загрязнителей.

K категории наиболее часто используемых показателей для оценки качества водных объектов относят **гидрохимический индекс загрязнения воды**.

Индекс загрязнения воды (ИЗВ) и гидробиологический индекс сапробности S , как правило, рассчитывают по шести - семи показателям, которые можно считать гидрохимическими; часть из них (концентрация растворенно-

го кислорода, водородный показатель рН, биологическое потребление кислорода БПК₅) является обязательной.

$$\text{ИЗВ} = \sum_{i=1}^N \frac{C_i / \text{ПДК}_i}{N}, \quad (9)$$

где C_i - концентрация компонента (в ряде случаев - значение параметра);

N - число показателей, используемых для расчета индекса;

ПДК_i - установленная величина для соответствующего типа водного объекта.

В зависимости от величины ИЗВ участки водных объектов подразделяют на классы (табл. 7). Индекс загрязнения воды используют для оценки изменения качества вод во времени, по течению, в зонах влияния крупных источников воздействия, но делать это целесообразно в границах одной биогеохимической провинции и для однотипных водных объектов.

Таблица 7

Классификация качества воды в зависимости от значения индекса загрязнения

| Воды | Значения ИЗВ | Классы качества вод |
|-----------------------|--------------|---------------------|
| Очень чистые | До 0,2 | 1 |
| Чистые | 0,2-1,0 | 2 |
| Умеренно загрязненные | 1,0-2,0 | 3 |
| Загрязненные | 2,0-4,0 | 4 |
| Грязные | 4,0-6,0 | 5 |
| Очень грязные | 6,0-10,0 | 6 |
| Чрезвычайно грязные | >10,0 | 7 |

Из гидробиологических показателей качества в России наибольшее применение нашел так называемый **индекс сапробности (S)** водных объектов. Его рассчитывают, исходя из индивидуальных характеристик сапробности видов, представленных в различных водных сообществах (фитопланктоне, перифитоне):

$$S = \frac{\sum_{i=1}^N (S_i h_i)}{\sum_{i=1}^N h_i}, \quad (10)$$

где S_i - значение сапробности гидробионта, которое задается специальными таблицами;

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, обуславливающих 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. 8 приведена классификация водных объектов по значению индекса сапробности S , которые также нормируются.

Таблица 8

Классификация 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 | <i>a</i> -мезосапробная | 1,51-2,50 | 3 |
| Тяжело загрязненные | <i>b</i> -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. 9).

Таблица 9

Классификация качества воды по микробиологическим показателям

| Уровень загрязненности и класс качества вод | Общее число бактерий, 10^6 клеток/см ³ | Число сапрофитных бактерий, 1000 клеток/см ³ | Отношение общего числа бактерий к числу сапрофитных бактерий |
|---|---|---|--|
| | Микробиологические показатели | | |
| 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 |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие существуют стандарты качества природной среды?
2. Что устанавливают природные стандарты?
3. Что регламентируют эмиссионные стандарты?
4. Какие виды воздействия на окружающую среду известны, чем они отличаются друг от друга?
5. Для какого количества веществ установлены ПДК?
6. Что понимают под качеством воды?
7. На какие категории подразделяются все водные объекты?
8. Какие лимитирующие показатели вредности принимают во внимание при установлении ПДК в воде?
9. Что понимают под ПДК вещества в воде водоема хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования?
10. Что понимают под ПДК вещества в воде водоема, используемого для рыбохозяйственных целей?
11. Что понимают под нормативом допустимого сброса?
12. Какие ПДК применяют к атмосфере?
13. Чем отличается ПДК_{м.р.} от ПДК_{с.с.} ?
14. Что понимают под рабочей зоной?
15. Как можно охарактеризовать ПДК в рабочей зоне?
16. От чего зависит величина ПДВ?
17. Что понимают под ПДК в почве?
18. Какие лимитирующие показатели учитывают ПДК в почве?
19. Сколько классов токсичности вредных веществ известно?
20. Что из себя представляет гидрохимический индекс загрязнения воды?
21. Какие классы качества воды известны?

ГЛАВА 2. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОДЫ, ВОЗДУХА И ПОЧВЫ

2.1. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Для правильной оценки качества воды в водном объекте, характеристики его химико-биологического состояния, степени загрязнения и т.д. требуется выполнить, по крайней мере, два условия: удовлетворительный анализ некоторого минимума проб воды из этого водного объекта и их представительность [8].

Представительности проб в гидрохимических исследованиях следует уделять не меньше внимания, чем собственно анализу.

Под представительностью проб понимают их соответствие поставленной задаче как по количеству и объему, так и по выбранным точкам и времени отбора.

Принципы отбора представительных проб. Проба должна представлять водный объект или отдельную часть его и характеризовать состояние воды за определенный промежуток времени.

Представительный отбор пробы воды является важной частью ее анализа, необходимым условием надежности получаемых результатов. Ошибки, которые возникают вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя. Условия, которые следует соблюдать при отборе проб, очень разнообразны, главные из них:

а) проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее взятия;

б) отбор пробы, ее хранение, транспортировка и обращение с ней должны производиться так, чтобы не произошли изменения в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды;

в) объем пробы должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Виды проб. Согласно международному стандарту ИСО 5667/2 различают следующие виды проб [1]:

- разовые;
- периодические, отобранные в определенные промежутки времени (зависящие от времени);
- периодические, отобранные на определенных участках течения (зависящие от объема);
- регулярные, взятые при определенных скоростях течения (зависящие от времени или среднего времени);
- регулярные, взятые от потока или пропорциональные ему;
- смешанные.

Разовые пробы - одиночные пробы, отбираемые вручную или автоматически с поверхности воды, на определенных глубинах или со дна.

Каждая проба обычно характеризует качество воды лишь в данное время и в данном месте.

Автоматический отбор эквивалентен группе проб, взятых в период предварительного отбора или в какой-то промежуток времени. Разовые пробы используются в тех случаях, когда ток воды неоднороден, значения используемых параметров непостоянны и применение смешанной пробы скрадывает различие между отдельными пробами вследствие их реакций друг с другом.

Разовые пробы необходимы для исследований возможного загрязнения, при автоматическом разовом отборе - для определения момента наличия загрязняющих веществ. Разовые пробы отбираются до внедрения более широкой программы отбора проб. Отбор разовых проб может быть рекомендован для определения некоторых параметров, таких, как концентрация растворенных газов, остаточного хлора, растворимых сульфатов.

Периодические пробы, отобранные в определенные промежутки времени, отбираются с использованием хронометра для фиксации начала и завершения отбора проб в определенный промежуток времени. Общим для них является отбор пробы путем ее нагнетания в один или более контейнеров и равномерного распределения в каждый контейнер.

Периодические пробы, отобранные на определенных участках течения, используют в тех случаях, когда изменения критериев качества воды и скорости течения не взаимосвязаны. Их называют пробами, пропорциональными течению. Например, на каждую единицу объема (например, 1000 дм³) тока жидкости берут постоянное количество пробы независимо от времени.

Регулярные пробы, взятые при определенных скоростях течения, содержат все компоненты, присутствующие в период отбора, но не дают информации о вариации концентраций определенных параметров в период отбора проб.

Регулярные пробы, взятые при изменяющихся скоростях течения и пропорциональные ему, характеризуют основную массу показателей качества воды.

Если варьируют и течение, и состав, пробы, пропорциональные течению, могут характеризовать изменения, которые нельзя наблюдать, используя разовые пробы. Следовательно, это наиболее точный метод отбора проб текущей воды в случае значительной скорости течения и концентрации исследуемых загрязняющих веществ.

Используя вышперечисленные методы, можно получить ручным способом или автоматическим отбором **простые или смешанные пробы**, когда в зависимости от вида смешивают несколько отдельных проб в целях снижения затрат и длительности анализа.

Смешанные пробы дают средние данные о составе вод. Следовательно, до смешения проб следует уточнить, имеется ли необходимость в

такого рода данных и варьируют ли в значительной степени параметры в момент пробоотбора.

Смешанную пробу получают, сливая одинаковые по объему простые пробы, взятые из одного и того же места несколько раз подряд через определенный промежуток времени или отобранные одновременно из различных мест обследуемого объекта. Эта проба должна характеризовать средний состав воды исследуемого объекта, или средний состав за определенный период времени (за час, за день), или, наконец, средний состав с учетом как места, так и времени.

Среднюю пробу готовят обычно смешением равных частей проб, отобранных через равные промежутки времени. Однако этот простой способ пригоден только в том случае, если все точки исследуемого объекта равноценны или если в месте отбора проб имеется постоянный расход воды. Если это не так, то готовят среднюю пропорциональную пробу соединением различных объемов проб, взятых в равных интервалах времени, или равных объемов проб в различных интервалах времени таким образом, чтобы их объем или число соответствовали местным колебаниям или изменением расхода.

Средняя проба тем точнее, чем меньше интервалы между отдельно взятыми составляющими ее пробами. Смешанную пробу не рекомендуется отбирать за период больше одних суток. Смешанную пробу нельзя применять для определения компонентов и характеристик воды, легко изменяющихся (растворенные газы, рН). Если же их опре-

деление необходимо производить, то оно делается в каждой соответствующей пробе отдельно.

Выбор места для отбора. Место для отбора пробы выбирается соответственно цели анализа и на основании обследования местности, причем учитываются все обстоятельства, которые могли бы оказать влияние на состав взятой пробы воды.

Виды отбора проб. Соответственно цели анализа применяются разовый или серийный отборы проб.

При разовом отборе пробу берут один раз в определенном месте и рассматривают результат одного анализа. Этот способ применяется в редких случаях, когда результатов одного анализа достаточно для суждения о качестве исследуемой воды (например, при постоянстве качества воды в глубинных грунтовых водах).

В большинстве случаев качество воды изменяется как в разных местах данного объекта, так и в различные периоды времени. В таких случаях применяют **серийный отбор проб**, при котором каждая проба берется в определенной связи с отдельными пробами. При анализе серии взятых проб определяется изменение содержания наблюдаемых компонентов с учетом места, времени или обоих этих факторов.

Типичным примером серийного отбора проб является *зональный отбор*. Пробы отбирают с различных глубин по выбранному створу водохранилища, озера, пруда.

Следующий, весьма распространенный тип серийного отбора проб воды - отбор через *определенные промежутки времени*, который позволяет следить за изменением качества воды во времени или в зависимости от ее расхода.

Обычно отбирают ряд проб для определения сезонных или дневных изменений качества воды, т.е. в интервалах месяцев, суток или часов. Часто производят суточный отбор проб, при котором ряд проб отбирают в течение суток через каждые 1...3 ч.

Особый тип серийного отбора представляют так называемые «согласованные пробы», которые отбирают в различных местах по течению реки с учетом времени прохождения воды от одного пункта до другого.

Анализом серии проб получают соответствующее количество результатов, которые обрабатывают и расценивают обычно с использованием методов математической статистики.

При отборе проб из открытого водотока необходимо соблюдать условия, при которых отобранная проба являлась бы типичной. Для определения наилучшего участка пробоотбора берутся одноточечные пробы. Чаще всего хорошими участками для пробоотбора являются участки течения, где потоки хорошо перемешиваются.

При отборе проб на открытом водоеме для получения характерной картины пробы нужно отбирать на многих участках и глубинах. Термальная стратификация может быть причиной больших различий в качестве воды. Для отбора проб используют пробоотборники различных видов (рис.1)..

При отборе проб из трубопроводов пробоотборники или пробоотборные трубки помещают вниз по течению потока. Лучшими местами для пробоотбора являются бурные участки, такие как Г-образные клапаны, изгибы и т.д., так как на этих участках происходит более полное смешение воды в трубах.



Рис. 1. Пробоотборники для отбора проб воды ПЭ-1110 и ASP Station 2000Ex RPS22

В случае необходимого отбора донных отложений на водотоках и водоемах их можно отбирать двухчелюстным грейферным ковшом (рис.2) , экскаватором или пробоотборниками. Процесс седиментации приводит к образованию пластов разнообразного состава. Более того, неоднородность уровня пластов и локализованные потоки могут вызывать экстремальные изменения толщины пластов.



Рис. 2. Двухчелюстной грейферный ковш

Смешанные пробы можно получать при использовании экскаваторов или двухчелюстных грейферных ковшей. Пробоотборники применяются, если представляет интерес стратификация.

Целесообразнее получать аналитические данные для отдельных проб, чем для смешанных. Это более информативно, так как позволяет получать идентификацию изменчивости, а также обеспечивает основу для построения кривых профиля состава.

Отбор проб почвенных вод выполняется на различных глубинах в разное время для получения достоверных характеристик водоемов. Для отбора проб с целью последующего анализа может быть необходима предварительная перекачка.

Отбор проб атмосферных осадков выполнить точно чрезвычайно трудно. Метод отбора проб должен исключать посторонние примеси. Для получения точных результатов необходимы закрытые пробоотборники, которые открываются лишь в момент использования.

Количество пробы, необходимое для анализа. Количество пробы, которое необходимо отобрать, зависит от числа определяемых компонентов. Для неполного анализа, при котором определяются только несколько

компонентов или свойств воды: гигиеническая оценка, некоторые контрольные определения и т.д. - достаточно отобрать 1 дм³ воды. Для более подробного анализа следует брать 2 дм³. Для полного анализа или для определения компонентов, которых очень мало в воде, требуется еще больший объем пробы. Для отбора проб существуют специальные переносные лаборатории (рис. 3).



Рис. 3. Переносная лаборатория для отбора проб

Сосуды для отбора и хранения пробы. Чаще всего используются бутылки из прозрачного, бесцветного, химически стойкого стекла или бутылки и другие сосуды из полиэтилена с притертой пробкой (рис. 4) или имеющие пружинные крепления, с резиновым уплотнением. Для органического анализа наиболее желательны стеклянные бутылки. Пробы, содержащие крупные примеси, в особенности смешанные пробы, отбирают в широкогорлые банки или канистры. Дополнительные пробы для проведения некоторых определений, требующих специальной обработки, отбирают в меньшие бутылки с притертыми или резиновыми пробками или же в кислородные склянки.

Посуду, используемую для проб, следует предварительно тщательно вымыть. Для мытья стеклянных и полиэтиленовых бутылей в настоящее время применяют концентрированную соляную кислоту (техническую), для обезжиривания используют синтетические моющие вещества. Сильно загрязненные бутылки моют и обезжиривают хромовой смесью. Полное обезжиривание достигается путем пропаривания перевернутой посуды водяным паром. Остатки реактива, использованного для мытья, должны быть полностью удалены тщательной промывкой бутылей обыкновенной водой. Наконец, вымытую посуду ополаскивают дистиллированной водой, дают воде стечь и, если надо, высушивают.



Рис. 4. Посуда для отбора проб

Прежде чем взять пробу, посуду следует ополоснуть несколько раз отбираемой водой. Бутылки, наполненные пробой, нужно надписать или пронумеровать.

Приборы и приспособления для отбора проб. Способ взятия проб воды из водоема зависит от глубины, с которой надо брать пробу.

В реках и озерах пробы воды с поверхности осторожно зачерпываются каким-либо достаточно большим сосудом (таз, ведро), глубина погружения при этом не должна превышать 0,2...0,5 м. Для взятия глубинных проб употребляются специальные приборы - батометры различных систем.

В большинстве случаев можно взять пробу прямо в бутылку. Если доступ к воде затруднен, проба отбирается батометром (рис. 5).

Для определения некоторых веществ важно, чтобы проба воды при взятии ее была защищена от соприкосновения с атмосферным воздухом. При отборе пробы непосредственно бутылку следует избегать перемешивания воды с воздухом, выходящим из погружаемой бутылки. Этого можно достичь применением насадки. Она представляет собой резиновую пробку, в которую вставлены две стеклянные трубки, одна из них оканчивается у дна бутылки, другая - у пробки. Бутылку, снабженную такой насадкой, наполняется водой равномерно без взмучивания. Если отбор проб производится при помощи пробоотборного сосуда, воду не переливают прямо в бутылку, а применяют для этого сифонную трубку (резиновый шланг), которую опускают до дна бутылки. После наполнения последнюю сифонную трубку оставляют еще на некоторое время, чтобы вода перетекала через края и только после этого закрывают пробкой так, чтобы в бутылке не оставались пузырьки воздуха.



Рис. 5. Отбор проб воды батометром Молчанова ГР 18

Если пробы отбирают при помощи глубинных приборов, то воду выпускают из них через резиновый шланг, надетый на выпускной кран и опущенный на дно бутылки, и в этом случае вода должна перетекать некоторое время через края бутылки. Подобным же образом используется резиновый шланг и при отборе проб из водопроводных кранов.

Если требуется полностью предохранить пробу от соприкосновения с атмосферным воздухом, ее следует отбирать таким образом, чтобы она не соприкасалась даже с воздухом, находящимся в сосуде для пробы. При взятии проб с глубины при помощи пробоотборных приборов это условие соблюдается.

Однако при взятии проб быстротекущей воды или воды из мелких водоемов нельзя использовать глубинные пробоотборные приборы. Для этой цели пользуются горизонтальным пробоотборным прибором, сконструированным подобно глубинному, но с тем различием, что главная ось прибора проходит горизонтально, или же используют различные комбинации сообщающихся сосудов. Принцип устройства последних в том, что вода, наполнившая первую бутылку, переливается через соединительную трубку в другую бутылку большего объема, погруженную вместе с первой под воду. Первая бутылка уже не содержит воздуха. Пока наполняется вторая, большая бутылка, содержимое первой сменяется несколько раз и последующие порции с воздухом не соприкасаются. Первая бутылка, наполненная таким способом, может служить непосредственно для хранения пробы. Если пробу воды нельзя отбирать сосудом вследствие, например, слишком мелкого водоема или недоступности места отбора, пробу откачивают насосом с ручным приводом или мотором.

Запись о взятии проб. Цель записи отбора каждой пробы состоит в точном учете условий отбора. В записи следует указать вид и происхождение воды, точное место отбора (описание, план места), день и час отбора и номера отдельных бутылей с пробами.

2.2. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА

В настоящее время отбор проб воздуха регламентирован несколькими нормативными документами.

Для селитебных территорий это - *ГОСТ 17.2.3.01-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов»* [8], где установлены три категории постов наблюдений (стационарный, маршрутный, передвижной), размещение и количество постов наблюдений, четыре вида программ наблюдений на стационарных постах (полная, неполная, сокращенная, суточная) и продолжительность отбора проб при определении разовых концентраций (20-30 мин) и при определении среднесуточных концентраций.

Также используют *ГОСТ 17.2.6.01-86 «Охрана природы. Атмосфера. Приборы для отбора проб воздуха населенных пунктов. Общие технические требования»* [9].

На опорных стационарных постах проводятся наблюдения за содержанием пыли, SO₂, CO, NO₂ (основные загрязняющие вещества) и за специфическими веществами, которые характерны для промышленных выбросов данного населенного пункта.

На стационарных неопорных постах наблюдают за специфическими загрязняющими веществами (ЗВ).

Перечень веществ для контроля на каждом стационарном посту в городе устанавливают органы Роскомгидромета и санитарно-эпидемиологической службы.

На маршрутных постах проводятся наблюдения за основными ЗВ и специфическими веществами, характерными для промышленных выбросов данного населенного пункта.

На передвижных (подфакельных) постах проводятся наблюдения за специфическими ЗВ, характерными для выбросов конкретного предприятия.

Организация и проведение наблюдений за загрязнением атмосферы в городах, на региональном и фоновом уровнях на территории Российской Федерации регламентирована *РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»* [14], где также описано размещение и количество постов наблюдений, программы и сроки наблюдений.

При наблюдениях используют следующие режимы отбора проб:

- **разовый** (20-30 мин);
- **дискретный** (в один поглотительный прибор или на фильтр через равные промежутки времени в течение суток отбирают 3-8 разовых проб в течение 20-30 мин);
- **суточный** (отбор производится непрерывно в течение суток).

При контроле концентраций веществ в воздухе рабочей зоны ориентируются на *ГН 2/2/5/1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»* [6].

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны подлежит систематическому контролю для предупреждения возможности превышения предельно допустимых концентраций - максимальных разовых рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{мр рз}}$) и среднесменных рабочей зоны ($\text{ПДК}_{\text{сс рз}}$).

При одновременном содержании в воздухе рабочей зоны нескольких вредных веществ однонаправленного действия (по заключению органов государственного санитарного надзора) отношения фактических концентраций каждого из них в воздухе к их ПДК не должна превышать единицы:

(11)

Отбор проб должен производиться в зоне дыхания при характерных производственных условиях.

Для каждого производственного участка должны быть определены вещества, которые могут выделяться в воздух рабочей зоны. При наличии в воздухе нескольких вредных веществ контроль воздушной среды допускается проводить по наиболее опасным и характерным веществам, устанавливаемым органами государственного санитарного надзора.

При контроле соблюдения **максимальной разовой ПДК** определение содержания вредных веществ в воздухе производится на наиболее характерных рабочих местах. При наличии идентичного оборудования или выполнении одинаковых операций контроль производится выборочно на отдельных рабочих местах, расположенных в центре и по периферии помещения.

Содержание вредного вещества в данной конкретной точке характеризуется следующим суммарным временем отбора: для токсических веществ - 15 мин, для веществ преимущественно фиброгенного действия - 30 мин. За указанный период времени может быть отобрана одна или несколько последовательных проб через равные промежутки времени. Результаты, полученные при однократном отборе или при усреднении последовательно отобранных проб, сравнивают с величинами $\text{ПДК}_{\text{мр рз}}$.

В течение смены и (или) на отдельных этапах технологического процесса в одной точке должно быть последовательно отобрано не менее трех проб. Для аэрозолей преимущественно фиброгенного действия допустим отбор одной пробы.

При возможном поступлении в воздух рабочей зоны вредных веществ с остронаправленным механизмом действия должен быть обеспечен непрерывный контроль с сигнализацией о превышении ПДК.

Периодичность контроля устанавливается в зависимости от класса опасности вредного вещества: для 1 класса - не реже одного раза в 10 дней, 2 класса - не реже одного раза в месяц, 3 и 4 классов - не реже одного раза в квартал.

В зависимости от конкретных условий производства периодичность контроля может быть изменена по согласованию с органами государствен-

ного санитарного надзора. При установленном соответствии содержания вредных веществ 3 и 4 классов опасности уровню ПДК допускается проводить контроль не реже одного раза в год.

При контроле за соблюдением *среднесменных ПДК* [3] определяют концентрации веществ, для которых установлен норматив - ПДК_{сс рз}. Измерение проводят приборами индивидуального контроля либо по результатам отдельных измерений. В последнем случае ее рассчитывают как величину, средневзвешенную во времени, с учетом пребывания работающего на всех (в том числе и вне контакта с контролируемым веществом) стадиях и операциях технологического процесса. Обследование осуществляется на протяжении не менее чем 75 % продолжительности смены в течение не менее трех смен. Расчет проводится по формуле

$$K_{cc} = \frac{K_1 t_1 + K_2 t_2 + \dots + K_n t_n}{t_1 + t_2 + \dots + t_n} \quad (12)$$

где K_{cc} - среднесменная концентрация, мг/м³;

K_1, K_2, \dots, K_n - средние арифметические величины отдельных измерений концентраций вредного вещества на отдельных стадиях (операциях) технологического процесса, мг/м³;

t_1, t_2, \dots, t_n - продолжительность отдельных стадий (операций) технологического процесса, мин.

Периодичность контроля за соблюдением среднесменной ПДК должна быть не реже кратности проведения периодических медицинских осмотров, установленной Минздравом РФ.

Методики и средства должны обеспечивать избирательное измерение концентрации вредного вещества в присутствии сопутствующих компонентов на уровне <0,5 ПДК.

Контролируемые показатели

В выбросах предприятий, согласно ОНД-90 «Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы» [15], контролю подлежат вещества следующих групп:

1. Основных (СО, SO₂, NO_x, пыль).
2. Веществ первой категории опасности (при отсутствии таких веществ перечень формируется на основе веществ второй категории).
3. Веществ, выбросы которых создают загрязнение атмосферного воздуха за пределами санитарно-защитной зоны более пяти ПДК.

На основе данных, содержащихся в нормативах ПДВ и госстатотчетности, отбирают источники, суммарные выбросы которых по ото-

бренным веществам составляют 90 % для предприятий первой категории опасности, и 70 % - для предприятий второй категории.

В табл.10 приведены данные по промышленным загрязнениям, связанным с различными видами производства.

В число источников, подлежащих контролю, могут входить и другие, если:

- эксплуатация технологических установок, агрегатов, пыле-, газоочистных установок производится в неоптимальном режиме или при несоблюдении технологических регламентов, условий производства;
- во время проверки имеются технологические залповые выбросы;
- в результате предыдущих проверок установлены превышения ПДК;
- наблюдается повышенная загрязненность атмосферного воздуха селитебной зоны.

Таблица 10

Типичные загрязняющие вещества в выбросах предприятий

| Промышленная установка/ производство | Загрязняющие вещества в выбросах |
|---|--|
| Сталеплавильные комбинаты | Пыль, дым, СО, фтористые соединения |
| Стеклоплавильные заводы | Оксиды серы, пыль, различные металлы |
| Нефтеперерабатывающие заводы | Соединения серы, углеводороды, дым, пыль |
| Производство серной кислоты | SO ₂ , SO ₃ , туман серной кислоты |
| Литейное производство чугуна и стали | Пыль, дым |
| Машиностроительные заводы | Пыль, аммиак |
| Целлюлозно-бумажные комбинаты | Соединения серы, пыль |
| Производство соляной кислоты | Туман HCl и газ |
| Производство азотной кислоты | Оксиды азота |
| Производство каустической соды | Cl ₂ |
| Производство минеральных удобрений | Фтористые соединения, пыль, аммиак |

Содержание ЗВ нормируется следующими документами.

Окружающая атмосфера:

✓ ГН 2.1.6.1338-03;

✓ ГН 2.1.6.1339-03

Атмосфера рабочей зоны:

✓ ГН 2.2.5.1313—03;

✓ ГН 2.2.5.1314-03.

Источники выбросов - линейный, передвижной, плоский промышленный, стационарный, точечный:

✓ ГОСТ 17.2.1.01-76 (классификация);

✓ ОНД-86, ОНД-90.

Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [4] распространяются на атмосферный воздух городских и сельских поселений. Используются при проектировании технологических процессов, оборудования и вентиляции, для санитарной охраны атмосферного воздуха, для профилактики неблагоприятного воздействия загрязняющих атмосферный воздух веществ на здоровье населения городских и сельских поселений.

При совместном присутствии в атмосферном воздухе нескольких веществ, обладающих суммацией действия, сумма их концентраций не должна превышать единицы при расчете по формуле:

$$\sum \frac{c_n}{ПДК_n} \leq 1, \quad (13)$$

где c_n - фактическая концентрация n -го вещества в атмосферном воздухе; $ПДК_n$ - предельно допустимая концентрация того же вещества.

Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1339-03 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» [5] устанавливаются сроком на три года и распространяются на атмосферный воздух населенных мест городских и сельских поселений. Используются при решении вопросов предупредительного надзора, для обоснования требований к разработке оздоровительных мероприятий по охране атмосферного воздуха проектируемых, реконструируемых и опытных малотоннажных производств.

В соответствии с классификацией ГОСТ 12.1.007-76. «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [13] вещества разделены на четыре класса опасности (табл. 11):

- 1 класс - чрезвычайно опасные;
- 2 класс - высокоопасные;
- 3 класс - опасные;
- 4 класс - умеренно опасные.

Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [6] распространяются на рабочие места, независимо от их расположения (в производственных помещениях, в горных выработках, на открытых площадках, транспортных средствах и т. п.), используются при проектировании производственных зданий, технологических процессов, оборудования и вентиляции, для обеспечения производственного контроля за качеством производственной среды и профилактики неблагоприятного воздействия на здоровье работающих вредных химических веществ.

Классы опасности вредных веществ

| Наименование показателя | Норма для класса опасности | | | |
|---|----------------------------|----------|------------|--------|
| | I | II | III | IV |
| ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³ | <0,1 | 0,1-1,0 | 1,1-10,0 | >10,0 |
| Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг | <15 | 15-150 | 151-5000 | >5000 |
| Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг | <100 | 100-500 | 501-2500 | >2500 |
| Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³ | <500 | 500-5000 | 5001-50000 | >50000 |
| Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО) | >300 | 300-30 | 29-3 | <3 |
| Зона острого действия | <6 | 6,0-18,0 | 18,1-54,0 | >54,0 |
| Зона хронического действия | >10 | 10,0-5,0 | 4,9-2,5 | <2,5 |

Гигиенические нормативы *ГН 2.2.5.1314-03 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»* [7] являются временными, устанавливаются сроком на три года и распространяются на рабочие места. Их используют при проектировании производственных зданий, технологических процессов, оборудования и вентиляции, для контроля за качеством производственной среды и профилактики неблагоприятного воздействия на здоровье работающих.

2.3. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПОЧВ

При планировании работ для отбора проб на загрязненном участке следует разработать программу отбора проб и практические аспекты ее выполнения [11, 12]:

- место, число и расположение точек отбора проб;
- метод отбора проб (скважины, шурфы, оборудование для отбора проб и др.);
- отбираемые пробы (почва, гранулометрическая фракция, вода, газ);
- особые требования к отбору проб (летучие соединения, требования безопасности);
- требования к емкостям для проб;
- требования к тестированию в полевых и лабораторных условиях;

- необходимые анализы и специальные требования лаборатории к сбору, хранению и транспортированию проб;
- методы и меры предосторожности для обеспечения здоровья и безопасности во время исследований и необходимое для этого оборудование;
- экологические меры и природоохранные мероприятия по предотвращению миграции загрязнения во время и после исследований, например подавление пыли;
- требования к удалению отходов и необходимость доставки материалов на участок, например чистого грунта для засыпки разведочных шурфов;
- требования по обеспечению качества работ;
- разрешение и возможность посещения участка (и окружающих территорий в случае необходимости);
- расположение и природу любых препятствий для отбора проб на участке, а также способы их преодоления;
- расположение и состояние коммуникаций, включая наземные и подземные коммуникации;
- расположение площадей, пригодных для размещения офисов, дезактивационных установок, кладовых и хранилищ проб;
- защиту здоровья и безопасности, необходимые меры предосторожности должны быть указаны в методике исследования участка;
- систему информации, планы действий в чрезвычайной ситуации и связь со службами обеспечения безопасности;
- удаление загрязненных грунтовых вод, мусора и материалов, использованных или загрязненных во время исследований.

Точки отбора проб могут выбираться на основании систематической или оценочной схемы. В большинстве исследований следует использовать сочетание двух подходов.

Вероятность выявления загрязнения не должна зависеть от площади исследуемого участка. Другими словами, если площадь участка увеличивается, необходимо большее число проб для определения расположения загрязнения с той же вероятностью, определяемой предположением о распределении загрязнения. Наименьший объем загрязненного материала, выявляемый в соответствии с целями исследования, должен быть определен до начала разработки схемы отбора проб. Важно определить, какой уровень загрязнения должен быть обнаружен, особенно в случае проведения исследований на "предположительно незагрязненном" участке, поскольку, если загрязнение не будет обнаружено, предположение может считаться верным, и дальнейшие исследования не будут проводиться.

Число точек отбора проб в каждой потенциально загрязненной зоне должно быть пропорционально размерам зоны, однако всегда существует минимальное число проб, необходимое для оценки пространственной вариабельности в пределах зоны.

Сети отбора проб обычно включают расстояния между точками отбора проб от 30 м для разведочных исследований и до 15 м - для основных исследований. Большая плотность сети отбора проб может использоваться, если предполагается очень неравномерное распределение загрязнения, например, на бывшем участке газодобычи, где может понадобиться отбор проб с интервалом 10 м между точками отбора проб. Плотные сети отбора проб могут также применяться, если используемый уровень значимости для оценки риска требует такой плотности данных о качестве почвы (например, для жилищного строительства).

Точки отбора проб могут быть выбраны на основе *оценочного критерия*, когда известно или предполагается наличие конкретного источника загрязнения и требуется подтверждение его присутствия или степени. Зона загрязнения может быть также обнаружена в ходе разведочных исследований, тогда уточнение границ зоны является одной из задач основного исследования участка.

Точки отбора проб могут выбираться специально (например, в непосредственной близости от источника загрязнения), однако лучше учитывать свойства загрязняющих веществ, способ загрязнения и возможность значимой интерпретации результатов. Точки отбора проб могут быть связаны с *регулярной сетью* [12], используемой для других частей участка, или, в качестве альтернативы оценочной схеме, располагаться вдоль радиусов, исходящих из источника или точки максимального загрязнения. Если предполагается наличие шлейфа загрязнения, точки отбора проб должны выбираться в соответствии с предположением о расположении и природе загрязнения. Крайним случаем применения оценочного отбора проб является разведочное исследование участка, когда конкретные места, визуальное загрязнение материал или предполагаемое загрязнение выявляются и опробуются для подтверждения подозрений перед проведением более глубоких исследований.

Исследования участка (как разведочные, так и основные) должны обычно выполняться с использованием *регулярного отбора проб* так, чтобы точки отбора проб были распределены по всему участку (или зоне) в соответствии с регулярной схемой. Однако нерегулярные схемы (в частности, оценочный отбор проб) также могут использоваться, если это целесообразно (например, если важно проверить возможные предпочтительные пути миграции загрязняющих веществ) или в дополнение к регулярной схеме отбора проб.

Регулярная схема отбора проб выбирается по следующим причинам:

- точки отбора проб по регулярной схеме легче заложить в поле;
- идентификация ареалов загрязнения и составление плана дальнейших исследований облегчаются при использовании регулярного отбора проб.

Надежность интерполяции в большой степени зависит от вариации почвенных характеристик. В слоистых грунтах вертикальная вариация концентраций может значительно превышать горизонтальную вариацию.

Если на участке имеются регулярные элементы рельефа (например, траншеи, прорытые через равные интервалы, регулярно повторяющиеся неровности и т.д.), схема отбора проб не должна совпадать с рельефом, потому что это может привести к систематическим ошибкам при отборе проб. Этого можно избежать тщательным выбором начальной точки сети отбора проб и, при необходимости, интервала между точками отбора проб.

Выбор схемы отбора проб и числа точек отбора проб зависит от предположения, сформулированного на соответствующих этапах исследований:

- при разведочных исследованиях участка меньшее число проб отбирается в меньшем числе точек, чем при основных исследованиях. В ходе разведочных исследований точки отбора проб должны выбираться с целью подтверждения предположений и выявления зон, требующих большего внимания при основных исследованиях участка;

- основные исследования являются детальными исследованиями для получения исчерпывающей картины состояния загрязнения на всех частях участка. Число отобранных проб и расстояние между точками отбора проб должны определяться целями исследования и требуемой степенью достоверности конечной оценки загрязнения и рисков загрязнения, а также необходимостью ремедиационных мероприятий.

В пределах каждого представительного участка размещают одну пробную площадку. Пробная площадка размером 100 x 100 или 100 x 200 м располагается в центральной части представительного участка. Площадь представительного участка может совпадать с площадью пробной площадки.

Отбор единичных проб почвы. Для местности 1 - 5-й категорий единичные пробы почвы отбираются на пробной площадке вдоль той центральной оси, которая расположена поперек направления механической обработки почвы. Единичные пробы отбирают на расстоянии от 10 до 20 м друг от друга в зависимости от размера пробной площадки от 1 до 2 га. Единичные пробы отбирают лопатой или почвенным буром (рис. 5). Одновременное использование лопаты и бура на пробной площадке для составления объединенной пробы почвы не допускается, так как масса единичных проб может не совпадать.

При отборе единичных проб лопатой из каждой прикопки ножом или шпателем вырезают монолит с размерами основания 10 x 10 см на всю глубину пахотного горизонта.

При отборе единичных проб почвенным буром в каждой точке отбора изымается по два керна (почвенных монолитов).

В пределах одной пробной площадки масса всех единичных проб должна быть одинаковой.



Рис. 5. Пробоотборники для отбора почв

Составление объединенной пробы почвы.

Объединенную пробу составляют непосредственно в поле путем механического перемешивания 10 единичных проб (при отборе лопатой) или 20 единичных проб (при отборе почвенным буром), отобранных на пробной площадке.

Единичные пробы ссыпают на оберточную бумагу. Из почвы удаляют комки, остатки растительности, насекомых. Крупные комки измельчают, почву тщательно перемешивают и три-четыре раза квартуют. Часть почвы, оставшуюся после квартования, разравнивают слоем от 2 до 3 см, делят на 6 - 9 квадратов и из центра каждого берут одинаковое количество почвы и перемешивают.

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

Объединенную пробу упаковывают в оберточную бумагу, в тканевый мешочек или коробку (деревянную или бумажную), снабжают сопроводительным талоном.

Объединенные пробы не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков или источников вторичного загрязнения (твердых, жидких или газообразных).

Объединенная проба не позднее чем через сутки должна быть высушена в защищенном от солнца месте при температуре не выше 30 °С до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180.

Объединенные пробы в воздушно-сухом состоянии хранят и транспортируют в любой таре, не загрязняющей пробы почвы:

- картонные коробки;
- тканевые, бумажные пакеты (рис. 6);
- стеклянные банки



Рис. 6. Образцы проб почвы

Из объединенной пробы, приготовленной и высушенной в соответствии с требованиями, в лаборатории, методом квартования отбирают пробу массой не менее 0,2 кг.

Пробу растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Из просеянной почвы отбирают навеску для анализа массой от 10 до 30 г.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под представительностью проб?
2. Какие условия следует соблюдать при отборе проб воды?
3. Какие существуют виды проб воды?
4. Какие сосуды используют для отбора проб воды?
5. Какие приборы используют для взятия глубинных проб воды?
6. Какие нормативные документы регламентируют отбор проб воздуха?
7. Какие режимы отбора проб воздуха существуют?

ГЛАВА 3. КОНТРОЛЬ ОБЩИХ И СУММАРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

На примере воды рассмотрим, какие показатели необходимо анализировать для контроля качества различных вод.

К общим и суммарным показателям качества вод следует отнести: минерализацию вод, ее электропроводность, температуру, наличие взвешенных веществ, запах, мутность, цветность, прозрачность, рН воды, растворенный кислород, жесткость, окисляемость и биологическое потребление кислорода.

Минерализация

Суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ; обычно выражается в мг/дм³ (до 1000 мг/дм³) и ‰ (промилле или тысячная доля при минерализации более 1000 мг/дм³).

Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах. Большинство рек имеет минерализацию воды от нескольких десятков в 1 л до нескольких сотен миллиграммов. Их удельная электропроводность варьирует от 30 до 1500 мкСм/см. Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется от 40-50 мг/дм до 650 г/кг (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Удельная электропроводность атмосферных осадков (с минерализацией от 3 до 60 мг/дм³) составляет 20-120 мкСм/см.

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

Таблица 12
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 | 3,0-10,0 |
| Воды повышенной солености | 10-35 |
| Рассолы | >35 |

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать величины 1000 мг/дм³. По согласованию с органами Роспотребнадзора для водопровода, подающего воду без соответствующей обработки (например, из артезианских скважин), допускается увеличение минерализации до 1500 мг/дм³.

В табл. 12 приведена классификация природных вод по минерализации.

Электропроводность

Электропроводность - это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. **Электрическая проводимость природной воды** зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Природные воды представляют в основном смешанные растворы сильных электролитов. Минеральную часть воды составляют ионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие других ионов (например, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, NO₃⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻), не сильно влияет на электропроводность, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах (например, ниже выпусков производственных или хозяйственно-бытовых сточных вод). По значениям электропроводности природной воды можно приближенно судить о минерализации воды с помощью предварительно установленных зависимостей.

Затруднения, возникающие при оценке суммарного содержания минеральных веществ (минерализации) по удельной электропроводности, связаны с неодинаковой удельной электропроводностью растворов различных солей, а также с повышением электропроводности при увеличении температуры.

Нормируемые величины минерализации в 1000 и 1500 мг/дм³ приблизительно соответствуют удельной электропроводности в 2 и в 3 мСм/см в случае как хлоридной (в пересчете на NaCl), так и карбонатной (в пересчете на CaCO₃) минерализации.

Величина удельной электропроводности служит приблизительным показателем суммарной концентрации электролитов, главным образом, неорганических и используется в программах наблюдений за состоянием водной среды для оценки минерализации вод. Удельная электропроводность - удобный суммарный индикаторный показатель антропогенного воздействия.

Температура

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.

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.

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.

Взвешенные вещества (грубодисперсные примеси)

Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспендированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов.

Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и режимом стока, зависит от пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, таких как сельское хозяйство, горные разработки и т. п.

Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования. Вода, в которой много взвешенных частиц, не подходит для рекреационного использования по эстетическим соображениям.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов у пунктов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения содержание взвешенных веществ в результате спуска сточных вод не должно увеличиваться соответственно более, чем на 0,25 и 0,75 мг/дм³. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм³ природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в пределах 5 %.

Определение количества взвешенных частиц важно проводить при контроле процессов биологической и физико-химической обработки сточных вод и при оценке состояния природных водоемов.

Грубодисперсные примеси определяют гравиметрическим методом после их отделения путем фильтрования через фильтр «синяя лента» (преимущественно для проб с прозрачностью менее 10 см).

Органолептические наблюдения

Органолептические наблюдения - это методы определения состояния водного объекта путем его непосредственного осмотра. 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.

Запах

Запах - это свойство воды вызывать у человека и животных специфическое раздражение слизистой оболочки носовых ходов.

Запахи воды вызываются летучими примесями, которые появляются в водных объектах естественным путем или в результате техногенного воздействия.

По характеру запахи воды бывают:

1) **естественного происхождения**, возникающие в основном в результате жизнедеятельности, отмирания животных и растительных организмов и изменения химического состава воды;

2) **искусственного происхождения**, вызываемые специфическими ингредиентами сточных вод и вводимыми при улучшении качества воды реагентами.

Запахи естественного происхождения относятся к первой группе, **искусственного** - ко второй.

Запахи первой группы определяют по классификации (табл. 14).

Таблица 14

Классификация запахов воды

| Характер запаха | Примерный род запаха |
|-----------------|--|
| Ароматический | Огуречный, цветочный |
| Болотный | Илистый, тинистый |
| Гнилостный | Фекальный, сточный |
| Древесный | Запах мокрой щепы, древесной коры |
| Землистый | Прелый, свежевспаханной земли, глинистый |
| Плесневый | Затхлый, застойный |
| Рыбный | Рыбьего жира, рыбы |
| Сероводородный | Тухлых яиц |
| Травянистый | Скошенной травы, сена |
| Неопределенный | Запахи естественного происхождения, не относящиеся к предыдущим определениям |

Запахи второй группы называют по веществам, находящимся в исследуемой воде:

- фенольный,
- хлорфенольный,
- сероводородный,
- бензинный,
- камфорный,
- спиртовой,
- хлорный и др.

Если перед подачей потребителю вода хлорировалась, то ее запах определяют через 30 минут после введения хлора.

Определение характера и рода запаха. 100 см³ исследуемой воды, доведенной до температуры 20 °С, наливают в коническую колбу емкостью 250-350 см³ с широким горлом и притертой пробкой, накрывают часовым стеклом и содержимое кратковременно встряхивают вращательными движениями. После этого колбу открывают, быстро втягивают носом из нее воздух и описывают характер, род запаха. Аналогичные определения производят при температуре 50-60 °С.

Определение интенсивности запаха. При определении интенсивности запаха производят такие же операции, как и при определении его характера.

Интенсивность запаха устанавливают при температуре воды 20 °С и нагревании ее до 60 °С, затем оценивают по пятибалльной системе согласно требованиям (табл. 15).

Таблица 15

Шкала интенсивностей запахов

| Интенсивность запаха | Характер проявления запаха | Балл |
|----------------------|---|------|
| Нет запаха | Отсутствие ощущения запаха | 0 |
| Очень слабая | Запах, не поддающийся обнаружению потребителем, но обнаруживаемый в лаборатории | 1 |
| Слабая | Запах, не привлекающий внимания потребителя, но поддающийся обнаружению, если обратить на него внимание потребителя | 2 |
| Заметная | Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде | 3 |
| Отчетливая | Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья | 4 |
| Очень сильная | Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению | 5 |

При установлении запаха возможны субъективные ошибки, связанные с индивидуальными особенностями и опытом исследователя. Чтобы

исключить их, определение запаха лучше проводить методом экспертных оценок, т.е. группе из 3-5 человек с острым обонянием.

Эта работа требует соблюдения следующих условий:

а) воздух в помещении, где проводится определение, должен быть без запаха;

б) не должно исходить запаха от рук, одежды исследователя;

в) нельзя проводить определение запаха одному и тому же лицу длительное время, так как наступает утомляемость, привыкание.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды интенсивность запаха не должна превышать двух баллов.

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.

Мутность воды определяют турбидиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света) путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями (рис.7). Результаты измерений выражают в мг/дм³ (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм³ (единицы мутности на 1 дм³ при использовании основной стандартной суспензии формазина); 1,5 мг/дм³ каолина соответствует 2,6 ЕМ/дм³ формазина.

Турбидиметрическое определение предназначено для вод, имеющих переменчивый состав и форму тонкодисперсных примесей. Если пробу предварительно не профильтровать, то турбидиметрические будут определены не только коллоидные, но и более грубодисперсные частицы.



Рис. 7. Стационарный турбидиметр (нефелометр) и портативный турбидиметр

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/дм³ по каолину и 2,6 ЕМ/дм³ по формазину. По постановлению Главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании учета санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки мутность может составлять 2 мг/дм³ по каолину и 3,5 ЕМ/дм³ по формазину.

Цветность

Цветность - это показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных соединений, который 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 варьирует от нескольких единиц до нескольких тысяч градусов.

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

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.

Предельно допустимая величина цветности в водах, используемых для питьевых целей, составляет 20° по платиново-кобальтовой шкале. По постановлению Роспотребнадзора допустимо увеличение этого показателя до 35°. В соответствии с требованиями к качеству воды в зонах рекреации окраска воды не должна обнаруживаться визуально в столбике высотой 10 см.

Прозрачность

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

В зависимости от степени прозрачности, воду условно подразделяют на *прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную и сильно мутную.*

Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров (диск Секки) (рис. 9) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа (как правило, шрифт средней жирности высотой 3,5 мм). Результаты выражаются в сантиметрах с указанием способа измерения.

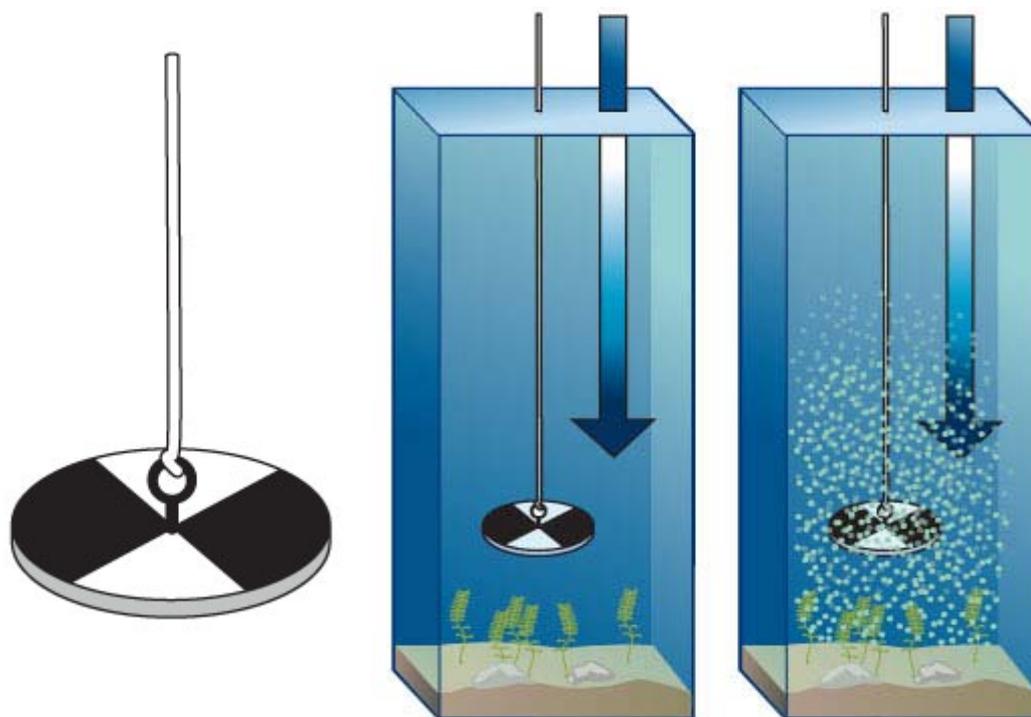


Рис. 9. Диск Секки для определения прозрачности воды в водоеме

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 грубо-дисперсных примесей и мутности характерно для загрязненных и эвтрофных водоемов.

Водородный показатель (pH)

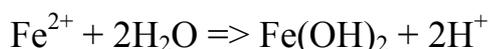
Содержание ионов водорода (гидроксония - H_3O^+) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:



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

$$\text{pH} = - \lg[\text{H}^+]$$

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:



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. На величину pH природных вод влияет и геология водосборного бассейна.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов - источников питьевого водоснабжения, водных объектов в зонах рекреации, а также водоемов рыбохозяйственного назначения, величина pH не должна выходить за пределы 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 зависят 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/дм³.

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 $\text{pH} < 5$ (обычно pH 4,5), даже если атмосферные осадки имеют более высокие

значения рН. Это связано с присутствием гумусовых веществ и соединений алюминия в водоеме и почвенном слое.

Природные воды в зависимости от рН рационально делить на семь групп (табл. 16).

Таблица 16

Группы природных вод в зависимости от рН

| Группа | рН | 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 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ |
| Слабощелочные во- | 7,5-8,5 | Наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ |
| Щелочные воды | 8,5-9,5 | Присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3 |
| Сильнощелочные во- | 9,5 | Присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3 |

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)

Eh - мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. Значения окислительно-восстановительных (редокс) потенциалов выражаются в вольтах (милливольтах).

Изучение редокс-потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов с переменной валентностью в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов.

В природной воде значение Eh колеблется от -400 до +700 мВ и определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов и в условиях равновесия характеризует среду сразу относительно всех элементов, имеющих переменную валентность.

Различают несколько основных типов геохимической обстановки в природных водах:

- окислительная обстановка - характеризуется значениями Eh^+ (100-150) мВ, присутствием свободного кислорода, а также целого ряда элементов в высшей форме своей валентности (Fe^{3+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , U^{6+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{4+});

- переходная окислительно-восстановительная обстановка - определяется величинами Eh^+ (100-0)мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода (в этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов);

- восстановительная обстановка - характеризуется отрицательными значениями Eh . В подземных водах присутствуют металлы низких степеней валентности (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+}), а также сероводород.

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 рН 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 рН может быть ниже 4,5. Часть общей кислотности, снижающей рН до величин $<4,5$, называется свободной кислотностью.

Щелочность

Под щелочностью природных или очищенных вод понимают способность некоторых их компонентов связывать эквивалентное количество сильных кислот. 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:



Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 дм³ воды. Щелочность большинства природных вод определяется только гидрокарбонатами кальция и магния, рН этих вод не превышает 8,3.

Определение щелочности полезно при дозировании химических веществ, необходимых для обработки вод в целях водоснабжения, а также при реагентной очистке некоторых сточных вод. Определение щелочности при

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

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. Аэрация - обогащение глубинных слоев воды кислородом - происходит в результате перемешивания водных масс, в том числе ветрового, вследствие 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, которая 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 его потребления 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. Если вода при данных температуре и давлении окажется пересыщенной кислородом, то может происходить его выделение в атмосферу из поверхностных слоев.

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/дм³ 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 O₂, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/дм³. Понижение его до 2 мг/дм³ 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/дм³ в любой период года; для водоемов рыбохозяйственного назначения концентрация растворенного в воде кислорода не должна быть ниже 4 мг/дм³ в зимний период (при ледоставе) и 6 мг/дм³ - 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. Содержание растворенного кислорода существенно для аэробного дыхания и является индикатором биологической активности (т. е. фотосинтеза) в водоеме (табл. 17).

Таблица 17

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

$$M = \frac{a \cdot 101308}{NP} \cdot 100, \quad (13)$$

где M - степень насыщения воды кислородом, %;

a - концентрация кислорода, мг/дм³;

P - атмосферное давление в данной местности, Па;

N - нормальная концентрация кислорода при данной температуре, минерализации (солености) и общем давлении 1 МПа.

Жесткость

Жесткость воды представляет собой свойство, зависящее от наличия в ней главным образом растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют общей жесткостью. Общая жесткость подразделяется на карбонатную, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при рН 8,3) кальция и магния, и некарбонатную - концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют временной или устранимой. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной. Жесткость воды обычно выражают в мг-экв/дм³.

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

Жесткость воды колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/дм³ считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/дм³ - средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/дм³ - жесткой и выше 12 мг-экв/дм³ - очень жесткой. Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/дм³, причем карбонатная жесткость составляет до 70-80 % от общей жесткости. Жесткость морской воды и океанов значительно выше (несколько десятков и сотен мг-экв/дм³).

Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70 %); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50-60 %. 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.

Величина общей жесткости в питьевой воде не должна превышать 7,0 мг-экв/дм³. Особые требования предъявляются к технической воде (из-за образования накипи). По постановлению Главного государственного санитарного врача для конкретной системы водоснабжения возможно увеличение общей жесткости воды до 10,0 мг-экв/дм³.

Окисляемость перманганатная и бихроматная

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, йодатная, цериевая. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и йодатной обработки воды.

Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм³ 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 между содержащимися в воде легко- и трудноокисляемыми веществами 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 нефилтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Величины окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в 1 дм³ воды в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот торфяников и т. п.

Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 дм³), исключение составляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2-

3 мг О/дм³, равнинные реки – 5-12 мг О/дм³, реки с болотным питанием — несколько десятков миллиграммов на 1 дм³.

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность (табл. 18).

Таблица 18

Физико-географическая зональность природных вод

| Окисляемость | мг О/дм ³ | Зона |
|--------------|----------------------|---|
| Очень малая | 0- 2 | Высокогорье |
| Малая | 2 - 5 | Горные районы |
| Средняя | 5 - 10 | Зоны широколиственных лесов, степи, полупустыни и пустыни, а также тундра |
| Повышенная | 15 - 20 | Северная и южная тайга |

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 водных объектов в контрольных створах и местах питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения величина ХПК не должна превышать 15,0 мг О/дм³; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина ХПК до 30 мг О/дм³. Перманганатная окисляемость питьевой воды не должна превышать 5,0 мг О/дм³.

Таблица 19

Величины ХПК в водоемах с различной степенью загрязненности

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

В программах мониторинга ХПК используется в качестве меры содержания органического вещества в пробе, которое подвержено окислению сильным химическим окислителем (табл. 19). ХПК применяют для характеристики состояния водотоков и водоемов, поступления бытовых и промышленных сточных вод (в том числе, степени их очистки), а также поверхностного стока.

Для вычисления концентрации углерода, содержащегося в органических веществах, значение ХПК ($\text{мг O}_2/\text{дм}^3$) умножается на 0,375 (коэффициент, равный отношению количества вещества эквивалента углерода к количеству вещества эквивалента кислорода).

Биохимическое потребление 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, сульфенол, неионогенные ПАВ и др.

Биохимическая потребность в кислороде за 5 суток (БПК₅)

В лабораторных условиях наряду с БПК_п (полного БПК) определяется БПК₅ - биохимическая потребность в кислороде за 5 суток.

В поверхностных водах величины БПК₅ изменяются обычно в пределах 0, 5-4 $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ 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 °С. 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 БПК₅ также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин БПК₅ в зависимости от степени загрязненности водоемов (табл. 20).

Для водоемов, загрязненных преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами, БПК₅ составляет обычно около 70 % БПК_п. Определение БПК₅ 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 БПК₅ при контроле эффективности работы очистных сооружений.

Таблица 20

Величины БПК₅ в водоемах с различной степенью загрязненности

| 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 БПК₅ регламентируется следующим образом: не более 2 мг O₂/дм³ для водоемов питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения и не более 4 мг O₂/дм³ для водоемов рекреационного водопользования, а также в черте населенных мест. Для морей (1-й и 11-й категорий рыбохозяйственного водопользования) пятисуточная потребность в кислороде (БПК₅) при температуре 20 °С не должна превышать 2 мг O₂/дм³.

Полное биохимическое потребление кислорода (БПК_П)

Полным биохимическим потреблением кислорода (БПК_П) 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 БПК₂₀ (биохимическая потребность кислорода за 20 суток), считая, что эта величина близка к БПК_П.

Полная биологическая потребность в кислороде БПК_∞, для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (1-й и 11-й категорий) при температуре 20 X не должна превышать 3 мг O₂/дм³.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие общие и суммарные показатели используют для характеристики качества вод?
2. Как природные воды классифицируют по минерализации?
3. Какие существуют нормируемые величины минерализации и каким величинам удельной электропроводности они соответствуют?
4. Где используют значения температуры воды?

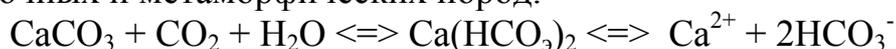
5. Что из себя представляют взвешенные вещества, присутствующие в природных водах?
6. Какие органолептические характеристики используют при установлении качества воды?
7. Какие виды запахов известны?
8. Какие требования по мутности предъявляются к качеству питьевой воды?
9. Какие вещества обуславливают цветность воды?
10. Что служит мерой прозрачности воды?
11. В каких пределах варьирует содержание растворенного кислорода в поверхностных водах?
12. Как воды классифицируют по жесткости?
13. Что понимают под окисляемостью природных вод?
14. Какой величиной ХПК должны характеризоваться воды питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения?
15. Как определяют степень загрязнения воды органическими соединениями?
16. Как расшифровывается термин БПК₅?
17. Чему равна величина БПК₅ в очень чистой воде и очень грязной воде?

ГЛАВА 4. КОНТРОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

В водных системах всегда в том или ином количестве присутствуют различные неорганические вещества, которые играют определенную роль в жизнедеятельности всех живых организмов: кальций, магний, кремний, углерод, азот, фосфор, натрий, фтор, хлор, бром, йод, бор, алюминий, железо, титан, тяжелые металлы, карбонаты, нитраты, нитриты, сульфаты, хлориды, цианиды, роданиды и другие вещества.

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.



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

Большие количества кальция выносятся со сточными водами цементной, кирпичной, металлургической, стекольной, химической промышленности и со стоками 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 1000 мг/дм³. Его обычная концентрация значительно ниже.

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

ПДК_{вр} кальция составляет 180 мг/дм³.

Жесткие требования к 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 при решении вопросов, связанных с формированием химического состава природных вод, их происхождением, а также при исследовании карбонатно-кальциевого равновесия.

Магний

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

В речных водах содержание магния обычно колеблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 дм³.

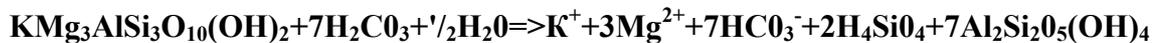
Содержание магния в поверхностных водах подвержено заметным колебаниям: как правило, максимальные концентрации наблюдаются в меженный период, минимальные - в период половодья.

ПДК_{вр} (лимитирующий показатель вредности - токсикологический) ионов Mn^{2+} составляет 40 мг/дм³.

Кремний

Кремний является постоянным компонентом химического состава природных вод. Этому способствует в отличие от других компонентов повсеместная распространенность соединений кремния в горных породах, и только малая растворимость последних объясняет малое содержание кремния в воде.

Главным источником соединений кремния в природных водах являются процессы химического выветривания и растворения кремнийсодержащих минералов, например алюмосиликатов:



Значительные количества кремния поступают в природные воды в процессе отмирания наземных и водных растительных организмов, с атмосферными осадками, а также со сточными водами предприятий, производящих керамические, цементные, стекольные изделия, силикатные краски, вяжущие материалы, кремнийорганический каучук и т. д.

Формы соединений, в которых находится кремний в растворе, весьма многообразны и меняются в зависимости от минерализации, состава воды и значений pH. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой кислоты и поликремниевых кислот (табл. 26):



Поликремниевые кислоты имеют переменный состав типа $mSiO_2 (nH_2O)$, где m и n - целые числа. Кроме того, кремний содержится в природных водах в виде коллоидов типа $xSiO_2 \cdot yH_2O$.

Концентрация кремния в речных водах колеблется обычно от 1 до 20 мг/дм³; в подземных водах его концентрация возрастает от 20 до 30 мг/дм³, а в горячих термальных водах содержание кремния может достигать нескольких сотен миллиграммов в 1 дм.

Соотношение форм производных кремниевой кислоты в воде в зависимости от значений pH, % количества вещества эквивалентов ($K-1,41 \cdot 10^{-10}$)

| Форма | pH | | | |
|------------|------|------|------|------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 |
| H_4SiO_4 | 99,9 | 98,6 | 87,7 | 41,5 |
| H_3SiO_4 | 0,1 | 1,4 | 12,3 | 58,5 |

Сравнительно малое содержание кремния в поверхностных водах, уступающее растворимости диоксида кремния (125 мг/дм при температуре 26 °С, 170 мг/дм³ при температуре 38 °С), указывает на наличие в воде процессов, уменьшающих его концентрацию. К ним надо отнести потребление кремния водными организмами, многие из которых, например, диатомовые водоросли, строят свой скелет из кремния. Кроме того, кремниевая кислота как более слабая вытесняется из раствора угольной кислотой:



Неустойчивости кремния в растворе способствует также склонность кремниевой кислоты при определенных условиях переходить в гель.

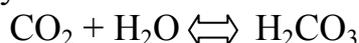
Режим кремния в поверхностных водах до некоторой степени сходных с режимом соединений азота и фосфора, однако, кремний никогда не лимитирует развитие растительности.

ПДК_В кремния - 10 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Углерод

Диоксид углерода

Диоксид углерода содержится в воде в основном в виде растворенных молекул CO_2 , и лишь малая часть его (около 1 %) при взаимодействии с водой образует угольную кислоту:



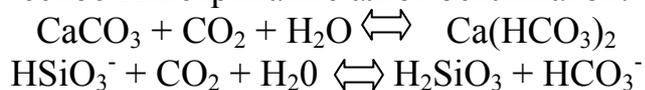
Диоксид углерода, гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются основными компонентами карбонатной системы. В растворе между ними существует подвижное равновесие:



Соотношение между компонентами в значительной мере определяется величиной pH. При pH 4,5 и ниже из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует только свободная углекислота. В интервале pH 6-10 гидрокарбонатные ионы являются основной формой производных угольной кислоты (максимальное их содержание при pH 8,3-8,4). При pH более 10,5 главной формой существования угольной кислоты являются карбонатные ионы.

Главным источником поступления оксида углерода в природные воды являются процессы биохимического распада органических остатков, окисления органических веществ и дыхания водных организмов.

Одновременно с процессами поступления значительная часть диоксида углерода потребляется при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и химическое выветривание алюмосиликатов:



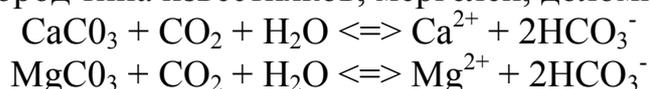
Уменьшение содержания диоксида углерода в воде происходит также в результате его выделения в атмосферу.

Концентрация диоксида углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до 3-4 мг/дм³, изредка достигая величины 10-20 мг/дм³.

Обычно весной и летом содержание диоксида углерода в водоеме понижается, а в осенне-зимний период увеличивается, достигая максимума в конце зимы. Диоксид углерода имеет исключительно важное значение для растительных организмов (как источник углерода). В то же время повышенные концентрации CO₂ угнетающе действуют на животные организмы. При высоких концентрациях CO₂ воды становятся агрессивными по отношению к металлам и бетону в результате образования растворимых гидрокарбонатов, нарушающих структуру этих материалов.

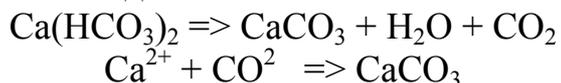
Карбонаты

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



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:



В речных водах содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов колеблется от 30 до 400 мг HCO₃⁻/дм³, в озерах - от 1 до 500 мг HCO₃⁻/дм³, в морской воде - от 100 до 200 мг/дм³ в атмосферных осадках - от 30 до 100 мг/дм³, в грунтовых водах - от 150 до 300 мг/дм³, в подземных водах - от 150 до 900 мг/дм³.

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 водоемов изменяется обычно в пределах 0,3-0,7, для мезотрофных - 0,7-1,3, для эвтрофных - 0,8-2,0 мг/дм³.

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, имевшее место в прошлом. Все формы азота, включая и газообразную, способны к взаимным превращениям.

Аммиак

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

ПДК_В аммиака составляет 2,0 мг/дм³, ПДК_{вр} - 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Аммоний

Содержание ионов аммония в природных водах варьирует в интервале от 10 до 200 мкг/дм³ в пересчете на азот (табл. 22). 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 при использовании аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности. В стоках промышленных предприятий содержится до 1, в бытовых стоках - 2-7 мг/дм³ аммония; с хозяйственно-бытовыми сточными водами в канализационные системы ежедневно 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.

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 |

Концентрация аммония в питьевой воде не должна превышать 2 мг/дм³ по азоту. ПДК_{вр} солевого аммония составляет, 5 мг/дм³ по азоту (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Присутствие аммония в концентрациях порядка 1 мг/дм³ 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 рН среды.

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.

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/дм³);
- промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, особенно после биологической очистки, когда концентрация достигает 50 мг/дм³;
- стоком с сельскохозяйственных угодий и сбросными водами с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения.

Главными процессами, направленными на понижение концентрации нитратов, являются потребление их фитопланктоном и денитрофицирующими 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 нескольких десятков микрограммов в 1 дм³ (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/дм³.

В незагрязненных подземных водах содержание нитратных ионов обычно выражается сотыми, десятными долями миллиграмма и реже несколькими миллиграммами в 1 дм³.

Подземные водоносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, чем поверхностные водоемы, что обусловлено отсутствием потребителя нитратов.

Таблица 23

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 |

При длительном употреблении питьевой воды и пищевых продуктов (табл. 23), содержащих значительные количества нитратов (от 25 до 100 мг/дм³ по азоту), у людей 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/дм³ - 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/дм³ 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 нескольких сотен миллиграммов в 1 дм^3 воды.

При воздействии на человека различают: первичную токсичность собственно нитрат-иона; вторичную - связанную с образованием нитрит-иона; третичную - обусловленную образованием из нитритов и аминов нитрозаминов. Смертельная доза нитратов для человека составляет 8-15 г; допустимое суточное потребление (по рекомендациям Всемирной продовольственной организации и Всемирной организации здравоохранения) - 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 $9,1 \text{ мг/дм}^3$ (по азоту).

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 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 гипolimнионе, где концентрация кислорода снижается наиболее резко.

Для нитритов ПДК_в установлена в 3,0 мг/дм³ в виде иона NO²⁻ или 0,9 мг/дм³ в пересчете на азот. ПДК_{вр} - 0,08 мг/дм³ в виде иона NO₂⁻ или 0,02 мг/дм³ в пересчете на азот.

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

Фосфор общий

Под общим фосфором понимают сумму минерального и органического фосфора (табл. 24).

Так же, как и в случае азота, обмен фосфором между его минеральными и органическими формами, с одной стороны, и живыми организмами - с другой, является основным фактором, определяющим его концентрацию.

Концентрация общего растворенного фосфора (минерального и органического) в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/дм³.

Таблица 24

Формы фосфора в природных водах

| Химические формы фосфора | Общий | Фильтруемый (растворенный) | Частицы |
|---------------------------------|---|--|--|
| Общий фосфор | Общий растворенный и взвешенный фосфор | Общий растворенный фосфор | Общий фосфор в частицах |
| Ортофосфаты | Общий растворенный и взвешенный фосфор | Растворенные ортофосфаты | Ортофосфаты в частицах |
| Гидролизиремые кислотой фосфаты | Общие растворенные и взвешенные гидролизиремые кислотой фосфаты | Растворенные гидролизиремые кислотой фосфаты | Гидролизиремые 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 1 га орошаемых земель выносятся 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 синезеленых водорослей может проявляться в возникновении дерматозов, желудочно-кишечных заболеваний, а в особенно тяжелых случаях - при попадании большой массы водорослей внутрь организма - может развиться паралич.

В соответствии с требованиями ГСМОС 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.

Фосфор органический

В этом разделе не рассматриваются синтезированные в промышленности фосфорорганические соединения. Природные соединения органического фосфора поступают в водные объекты в результате процессов жизнедеятельности и посмертного распада водных организмов, обмена с донными отложениями.

Органические соединения фосфора присутствуют в поверхностных водах в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии.

Фосфор минеральный

Соединения минерального фосфора поступают в природные воды в результате выветривания и растворения пород, содержащих ортофосфаты (апатиты и фосфориты) и поступления с поверхности водосбора в виде орто-, мета-, пиро- и полифосфат-ионов (удобрения, синтетические моющие средства, добавки, предупреждающие образование накипи в котлах, и т. п.), а также образуются при биологической переработке остатков животных и растительных организмов. Избыточное содержание фосфатов в воде, особенно в грунтовой, может быть отражением присутствия в водном объекте примесей удобрений, компонентов хозяйственно-бытовых сточных вод, разлагающейся биомассы.

Основной формой неорганического фосфора при значениях рН 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.

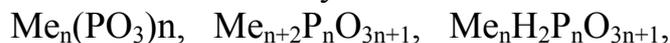
Содержание соединений фосфора подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ. Минимальные концентрации фосфатов в поверхностных водах наблюдаются обычно весной и летом, максимальные - 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, разработанной природоохранными органами в начале 1990-х гг., рекомендован норматив содержания растворимых фосфатов в воде - 50 мкг/дм^3 .

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

Полифосфаты можно описать следующими химическими формулами:



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 $3,5 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - органолептический).

Соединения серы

Сероводород и сульфиды

Обычно в водах сероводород не содержится или присутствует в незначительных количествах в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация и ветровое перемешивание водных масс. Иногда сероводород появляется в заметных количествах в придонных слоях водоемов и в летнее время в периоды интенсивного биохимического окисления органических веществ. Наличие сероводорода в водах служит показателем сильного загрязнения водоема органическими веществами.

Сероводород в природных водах находится в виде недиссоциированных молекул H_2S , ионов гидросульфида H_2S и весьма редко - ионов сульфида S^{2-} . Соотношение между концентрациями этих форм определяется значениями рН воды: при рН < 10 содержанием ионов сульфида можно пренебречь, при рН 7 содержание H_2S и HS^- примерно одинаково, при рН 4 сероводород почти полностью (99,8 %) находится в молекулярной форме.

Главным источником сероводорода и сульфидов в поверхностных водах являются восстановительные процессы, протекающие при бактериальном разложении и биохимическом окислении органических веществ естественного происхождения и веществ, поступающих в водоем со сточными водами (хозяйственно-бытовыми, предприятий пищевой, металлургической, химической промышленности, производства сульфатной целлюлозы (0,01-0,014 мг/дм³) и др.).

Особенно интенсивно процессы восстановления происходят в подземных водах и придонных слоях водоемов в условиях слабого перемешивания и дефицита кислорода. Значительные количества сероводорода и сульфидов могут поступать со сточными водами нефтеперерабатывающих заводов, с городскими сточными водами, водами производств минеральных удобрений.

Концентрация сероводорода в водах быстро уменьшается за счет окисления кислородом, растворенным в воде, и микробиологических процессов (тионовыми, бесцветными и окрашенными серными бактериями). В процессе окисления сероводорода образуются сера и сульфаты. Интенсивность процессов окисления сероводорода может достигать 0,5 г сероводорода на 1 дм³ воды в сутки.

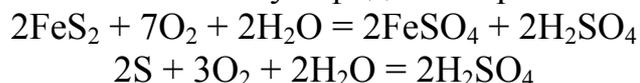
Причиной ограничения концентраций в воде является высокая токсичность сероводорода, а также неприятный запах, который резко ухудшает органолептические свойства воды, делая ее непригодной для питьевого водоснабжения и других технических и хозяйственных целей. Появление сероводорода в придонных слоях служит признаком острого дефицита кислорода и развития заморных явлений.

ПДК_В для сероводорода - 0,003 мг/дм³ (органолептический лимитирующий показатель вредности по запаху). Для водоемов рыбохозяйственного назначения наличие сероводорода и сульфидов недопустимо.

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:



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 равно $6,1 \cdot 10^{-5}$). 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 сульфатов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям и обычно коррелирует с изменением общей минерализации воды. Важнейшим фактором, определяющим режим сульфатов, являются меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоками. Заметное влияние оказывают окислительно-восстановительные процессы, биологическая обстановка в водном объекте и хозяйственная деятельность человека.

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, в дождевых водах - от 1 до 10 мг/дм. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно больших величин.

Повышенные содержания сульфатов ухудшают 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 от 400 до 600, для сульфата кальция - от 250 до 800 мг/дм³. Наличие сульфата в промышленной и питьевой воде может быть как полезным, так и вредным.

ПДК_В сульфатов составляет 500 мг/дм³, ПДК_{вр} - 100 мг/дм³.

Не было замечено, чтобы сульфат в питьевой воде влиял на процессы коррозии, но при использовании свинцовых труб концентрация сульфатов свыше 200 мг/дм³ может привести к вымыванию в воду свинца.

Сероуглерод

Сероуглерод представляет собой прозрачную летучую жидкость с резким запахом, которая может в больших количествах попадать в открытые водоемы со сточными водами комбинатов вискозного шелка, заводов искусственной кожи и ряда других производств.

При содержании сероуглерода 30-40 мг/дм³ наблюдается угнетающее влияние на развитие сапрофитной микрофлоры. Максимальная концентрация, не оказывающая токсического действия на рыб, составляет 100 мг/дм³.

Сероуглерод является политропным ядом, вызывающим острые и хронические интоксикации, поражает центральную и периферическую нервную систему, вызывает нарушения сердечно-сосудистой системы. Сероуглерод оказывает поражающее действие на органы желудочно-кишечного тракта и нарушает обмен витамина В₆ и никотиновой кислоты.

ПДК_В - 1,0 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК - 1,0 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Натрий

Натрий - один из главных компонентов химического состава природных вод, определяющих их тип.

Основные источники поступления натрия в поверхностные воды суши - это изверженные и осадочные породы, а также самородные растворимые хлористые, сернокислые и углекислые соли натрия. Большое значение имеют биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия. Кроме того, натрий поступает в природные воды с хозяйственно-бытовыми, 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/дм³ в зависимости от физико-географических условий и геологиче-

ских особенностей бассейнов водных объектов, В подземных водах концентрация натрия колеблется в широких пределах - от нескольких миллиграммов до нескольких десятков граммов в 1 дм³. Это определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрогеологической обстановки.

ПДК_В натрия составляет 200 мг/дм³, ПДК_{вр} - 120 мг/дм³.

Калий

Калий - один из главных компонентов химического состава природных вод. Источником его поступления в поверхностные воды являются минералы (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 и 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/дм³, в подземных водах колеблется от нескольких миллиграммов до нескольких десятков граммов в 1 дм, что определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрогеологической обстановки.

ПДК калия составляет 50 мг/дм³.

Фтор

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 рудо-обогатительных фабрик.

В природных водах фтор находится в виде фторид-иона F⁻ и комплексных ионов [AlF₆]³⁻, [FeF₄]⁻, [FeF₅]²⁻, [FeF₆]³⁻, [CrF₆]³⁻, [TiF₆]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 равно $4 \cdot 10^{-11}$). Большую роль играет режим уголекислоты, которая растворяет карбонат кальция, переводя его в гидрокарбонат. Повышенные значения рН способствуют увеличению подвижности фтора.

Содержание фтора в речных водах колеблется от 0,05 до 1,9, атмосферных осадках - от 0,05 до 0,54, подземных водах - от 0,3 до 4,6 мг/дм, иногда достигая насыщения по отношению к CaF₂. В термальных водах концентрация фтора достигает в отдельных случаях 10, в океанических водах фтора содержится до 1,3 мг/дм.

Фтор является устойчивым компонентом природных вод. Внутригодовые колебания концентрации фтора в речных водах невелики (обычно не более, чем в 2 раза). Содержание фтора в паводковый период всегда ниже, чем в меженный, что обусловлено уменьшением доли грунтового питания.

Повышенные количества фтора в воде (более 1,5 мг/дм³) оказывают вредное действие на людей и животных, вызывая костное заболевание (флюороз). Очень низкое содержание фтора в питьевой воде (менее 0,01 мг/дм³) также вредно сказывается на здоровье, вызывая опасность возникновения зубного кариеса.

ПДК_В фтора составляет 1,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

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. Свободный хлор достаточно часто применяют для дезинфекции питьевой и сточной воды. В промышленности хлор используют при отбеливании в бумажном производстве, производстве ваты, в холодильных установках и т. д. При растворении хлора в воде образуются соляная и хлорноватистая кислоты:



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

Содержание остаточного свободного хлора в питьевой воде не должно превышать 0,3-0,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности органолептический). Содержание остаточного связанного хлора не должно превышать 0,8-1,2 мг/дм³. При одновременном присутствии в воде свободного и связанного хлора их общая концентрация не должна превышать 1,2 мг/дм³.

Хлориды

В речных водах и водах пресных озер содержание хлоридов колеблется от нескольких долей миллиграмма до нескольких сотен, а иногда и нескольких тысяч миллиграммов на 1 л. В морских и подземных водах содержание хлоридов значительно выше - вплоть до пересыщенных растворов и рассолов.

Хлориды - преобладающие анионы 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, посредством взаимодействия атмосферных осадков с почвами, особенно засоленными, а также при вулканических выбросах. Возрастающее значение приобретают промышленные и хозяйственно-бытовые 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. Повышенные содержания хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делают ее малоприспособленной для питьевого водоснабжения и ограничивают применение в ряде 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. Концентрация хлоридов и ее колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками.

Отсутствуют данные о том, что высокие концентрации хлоридов оказывают вредное влияние на человека. ПДК_в составляет 350 мг/дм^3 , ПДК_{вр} - 300 мг/дм^3 .

Бром

Источником поступления бромидов могут быть грунтовые или подземные воды, а также сточные воды предприятий химической промышленности. Бромиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaBr, KBr, MgBr₂) встречаются в морской воде (0,065 % Br), в рапе соляных озер (до 0,2 % Br) и подземных рассолах, обычно связанных с соляными и нефтяными месторождениями (до 0,1 % Br). Содержание брома в подземных водах увеличивается с ростом минерализации.

Пресные воды отличаются, как правило, наиболее низкими количествами брома, колеблющимися от 0,001 до $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Относительно много брома в водах минеральных источников (до $10\text{-}50 \text{ мг/дм}^3$).

ПДК_в бромид-иона составляет $0,2 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Йод

Рассеянный йод выщелачивается природными водами из магматических горных пород и концентрируется организмами, например водорослями.

Йод концентрируется в почвах и илах. Важным источником йода в почвах и водах являются дождевые осадки, захватывающие йод из атмосферы, в которую он приносится ветром с моря.

Источниками поступления йода в поверхностные воды являются атмосферные осадки, воды нефтяных месторождений и сточные воды ряда отраслей химической и фармацевтической промышленности.

Недостаток йода в пище вызывает тяжелое заболевание щитовидной железы у человека (эндемический зоб).

В речных водах концентрация йода составляет 1-74, в атмосферных осадках 0-65, в подземных водах 0, 1-3 мкг/дм³. Содержание йода учитывается при санитарной оценке природных вод.

ПДК не установлена.

Бор

Источником данного элемента в природных водах являются подземные воды, обогащенные бором за счет бороносных осадочно-метаморфических пород, содержащих борацит, буру, калиборит, улуксит, колеманит, ашарит и др. Вероятно поступление бора со сточными водами стекольного, металлургического, машиностроительного, текстильного, керамического и кожевенного производств, а также с бытовыми сточными водами, насыщенными различными моющими средствами. Локальное загрязнение почвы возможно при разработке борсодержащих руд и при внесении в нее борсодержащих удобрений.

В природных водах бор находится в виде ионов борных кислот, в щелочной среде - преимущественно в виде метаборат-иона (BO_2^-). По мере снижения рН среды все большая роль будет принадлежать ортоборной кислоте (происходит частичная диссоциация кислоты, на ионы H_2BO_3^- и BO_3^{3-}).

Средняя концентрация бора в речных водах около 100 мкг/дм³.

Бор малотоксичен для рыб. Оксид бора и ортоборная кислота относятся к сильнодействующим токсичным веществам с политропным действием. Обладают эмбриотоксическим действием. В связи с употреблением воды из богатых бором водоисточников возникает хроническая интоксикация.

ПДК_В (B^{3+}) - 0,5 мг/дм³, ПДК_{вр} (H_3BO_3) - 0,1 мг/дм³.

Цианиды

В поверхностные воды цианистые соединения поступают с промышленными сточными водами гальванических цехов, рудо-обогачительных фабрик, предприятий золотодобывающей промышленности, газогенераторных станций, газовых и коксохимических заводов, предприятий цветной и черной металлургии.

Цианиды встречаются в природных водах в форме ионов или в виде слабодиссоциированной и весьма токсичной цианистоводородной кислоты. Кроме того, в воде могут присутствовать комплексные соединения цианидов с металлами. Уменьшение концентрации простых цианидов может происхо-

дить под воздействием угольной и других кислот, в результате окисления и гидролиза, а также образования нерастворимых соединений и сорбции взвешенными веществами и донными отложениями.

Цианистые соединения чрезвычайно ядовиты. Для объектов питьевого водоснабжения ПДК_В составляет 0,035 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{ВР} - 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Роданиды (тиоцианаты)

Неорганические роданиды представляют собой соли тиоциановой кислоты.

В поверхностные воды тиоцианаты поступают со сточными водами коксохимических заводов, горно-обогатительных комбинатов, металлургических предприятий. Образование тиоцианатов возможно при производстве удобрений.

ПДК_В - 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{ВР} - 0,15 мг/дм³. Допустимое содержание тиоцианатов в сточных водах, используемых для орошения сельскохозяйственных земель (не нарушающее почвенных процессов и не оказывающее токсического действия на растения, выросшие на орошаемых землях, а при потреблении этих растений - на животных и человека), рекомендуется на уровне 2 мг/дм³.

Алюминий

К источникам поступления алюминия в природные воды можно отнести:

- частичное растворение глин и алюмосиликатов;
- атмосферные осадки;
- сточные воды различных производств.

В природных водах алюминий присутствует в ионной, коллоидной и взвешенной формах. Миграционная способность невысока. Образует довольно устойчивые комплексы, в том числе органоминеральные, находящиеся в воде в растворенном или коллоидном состоянии.

Одним из распространенных соединений алюминия является боксит Al(OH)₃. Растворимость его является функцией pH. При значениях pH < 4,5 в растворе преобладают ионы Al³⁺, при pH 5-6 в растворе преобладают ионы Al(OH)⁺₂, при pH > 7 в растворе преобладают ионы Al(OH)₄⁻.

Концентрация алюминия в поверхностных водах обычно колеблется в пределах n*10⁻² - n*10⁻¹ мг/дм³, в некоторых кислых водах иногда достигает нескольких граммов в 1 дм³.

Ионы алюминия обладают токсичностью по отношению к многим видам водных живых организмов и человеку; токсичность проявляется, прежде всего, в кислой среде.

ПДК_В алюминия составляет 0,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Стронций

Источниками стронция в природных водах являются горные породы, а наибольшее его количество содержится в гипсоносных отложениях.

Обычно низкая концентрация стронция в природных водах объясняется слабой растворимостью его сернокислых соединений (растворимость SrSO_4 в дистиллированной воде при температуре $18\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 114 мг/дм^3).

Концентрация стронция в пресных водах обычно намного ниже 1 мг/дм^3 . Встречаются районы с повышенной концентрацией этого иона в водах, в частности, вблизи месторождений стронциевых руд.

Будучи близок к кальцию по химическим свойствам, стронций резко отличается от него по своему биологическому действию. Избыточное содержание этого элемента в почвах, водах и продуктах питания вызывает «уровскую болезнь» у человека и животных (по названию реки Уров в Восточном Забайкалье). Данное заболевание проявляется в серьезном поражении суставов, их деформации, задержке роста и др.

ПДК_В составляет 7 мг/дм^3 (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Титан

Соединения титана в природные воды поступают в результате процессов выветривания титановых руд (ильменит, перовскит, допарит, сфен) и со сточными водами предприятий металлургической и металлообрабатывающей промышленности, производства титановых белил и др. В природных водах титан находится в виде различных минеральных и органических комплексных соединений. В частности, он может присутствовать в форме коллоидных частиц гидроксида титана.

В незагрязненных поверхностных водах находится в субмикrogramмовых концентрациях. В подземных водах концентрация титана обычно невелика и составляет несколько единиц или десятков микрограммов в 1 дм^3 , в морской воде - до 1 мкг/дм^2 .

ПДК_В титана составляет $0,1\text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - общесанитарный).

Тяжелые металлы и металлоиды

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах.

Термин «тяжелые металлы», характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого понятия. В связи с этим количество элементов, относимых к группе тяжелых металлов, изменяется в широких пределах. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы, В некото-

рых случаях под определение тяжелых металлов попадают элементы, относящиеся к хрупким элементам (например, висмут) или металлоидам (например, мышьяк).

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, 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, Bi и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов 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 Pb, Hg, Cd и Bi, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов.

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 и Sb были отнесены к «тяжелым металлам». По определению Н. Ф. Реймерса, отдельно от тяжелых металлов (с плотностью более 8 г/см³) стоят благородные и редкие металлы, соответственно, остаются только Pь, Си, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg. В прикладных работах к числу тяжелых металлов чаще всего добавляют Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn.

В настоящей работе учтены подходы Н. Ф. Реймерса и практиков, занятых исследованиями загрязнения ОС, и в раздел по тяжелым металлам и металлоидам включены 17 элементов.

Ионы металлов являются неизменными компонентами природных водоемов. В зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительного потенциала, наличия лигандов) они существуют в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и металлорганических 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 гидроксокомплексов) 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 металлорганические 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 регулируют 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.

Хелатные формы Си, Cd, Hg 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 могут 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 рН и переходу металлов из сорбированного (для минеральных и органических веществ) состояния в свободное.

Ванадий

Ванадий находится преимущественно в рассеянном состоянии и обнаруживается в железных рудах, нефти, асфальтах, битумах, горючих сланцах, углях и др. Главный источник загрязнения природных вод ванадием - нефть и продукты ее переработки.

В природных водах ванадий встречается в крайне малой концентрации: в воде рек 0,2-4,5, в морской воде - в среднем 2 мкг/дм³.

В воде образует устойчивые анионные комплексы $(V_4O_{12})^-$ и $(V_{10}O_{26})^{6-}$. В миграции ванадия существенна роль его растворенных комплексных соединений с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами.

Повышенные концентрации ванадия вредны для здоровья человека.

ПДК_в ванадия составляет 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр}-0,061 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Висмут

Естественными источниками поступления висмута в природные воды являются процессы выщелачивания висмутсодержащих минералов. Источником поступления в природные водные объекты могут быть также сточные воды фармацевтических и парфюмерных производств, ряда предприятий стекольной промышленности.

В незагрязненных поверхностных водах висмут содержится в субмикrogramмовых концентрациях. Наиболее высокая концентрация обнаружена в подземных водах и составляет 20, в морских водах - 0,02 мкг/дм³.

ПДК_в висмута составляет 0,1 мг/дм⁵ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Железо

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, металло-обрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками.

Фазовые равновесия зависят от химического состава вод, pH, Eh и в некоторой степени от температуры. В рутинном анализе во взвешенную форму выделяют частицы с размером более 0,45 мкм. Она представлена преимущественно железосодержащими минералами, гидратом оксида железа и соединениями железа, сорбированными на взвесах. Истинно растворенную и коллоидную форму обычно рассматривают совместно. Растворенное железо

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

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 гидрокомплексов типа [Fe(OH)₂]⁺, [Fe₂(OH)₂]⁴⁺, [Fe₂(OH)₃]³⁺, [Fe(OH)₃]⁻ и других соединений, 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 собой гидрат оксида железа Fe(OH)₃ и комплексы с органическими веществами.

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 поверхностных водах суши составляет десятые доли миллиграмма в 1 дм³, вблизи болот - несколько единиц миллиграммов в 1 дм³. 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 дм³) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями pH.

Содержание железа в воде выше 1-2 мг/дм³ значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус и делая малопригодной для использования в технических целях. ПДК_в железа составляет 0,3 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический). По постановлению органов санэпиднадзора для конкретной системы водоснабжения содержание железа может достигать до 1,0 мг/дм³. ПДК_{вр} - 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Кадмий

В природные воды поступает при выщелачивании почв, полиметаллических и медных руд, в результате разложения водных организ-

мов, способных его накапливать. Соединения кадмия выносятся в поверхностные воды со сточными водами свинцово-цинковых заводов, рудообогатительных фабрик, ряда химических предприятий (производство серной кислоты), гальванического производства, а также с шахтными водами. Снижение концентрации растворенных соединений кадмия происходит за счет процессов сорбции, выпадения в осадок гидроксида и карбоната кадмия и потребления их водными организмами.

Растворенные формы кадмия в природных водах представляют собой главным образом минеральные и органо-минеральные комплексы. Основной взвешенной формой кадмия являются его сорбированные соединения. Значительная часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов.

Роль кадмия в процессе жизнедеятельности человека и животных недостаточно изучена. В повышенных концентрациях Cd токсичен. Уровень токсичности соединений кадмия для человека зависит от их типа, растворимости, а также наличия в веществе биологически активных элементов.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах кадмий содержится в субмикrogramмовых концентрациях, а в загрязненных и сточных водах концентрация кадмия может достигать нескольких десятков микрограммов в 1 дм³.

ПДК_В кадмия составляет 0,001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно токсикологический), ПДК_В - 0,0005 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Кобальт

В природные воды соединения кобальта попадают в результате процессов выщелачивания из медноколчедановых и других руд, из почв при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Некоторые количества кобальта поступают из почв в результате разложения растительных и животных организмов.

Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии, количественное соотношение между которыми определяется химическим составом воды, температурой и значениями pH. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями, в том числе с органическими веществами природных вод. Соединения двухвалентного кобальта наиболее характерны для поверхностных вод. В присутствии окислителей возможно существование в заметных концентрациях трехвалентного кобальта.

Кобальт относится к числу биологически активных элементов и всегда содержится в организме животных и в растениях. С недостаточным содержанием его в почвах связано недостаточное содержание кобальта в растениях, что способствует развитию малокровия у животных (таежно-лесная нечерноземная зона). Входя в состав витамина B₁₂, кобальт весьма активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличение содержания хлорофилла и ас-

корбиновой кислоты, активизирует биосинтез и повышает содержание белкового азота в растениях. Вместе с тем повышенные концентрации соединений кобальта являются токсичными.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах его содержание колеблется от десятых до тысячных долей миллиграмма в 1 дм³, среднее содержание в морской воде составляет 0,5 мкг/дм³.

ПДК_В кобальта составляет 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{ВР} - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Марганец

В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пирролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). Значительные количества марганца образуются в процессе разложения водных животных и растительных организмов, особенно синезеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений. Соединения марганца выносятся в водоемы со сточными водами марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами.

Снижение концентрации ионов марганца в природных водах происходит в результате окисления Mn(II) до MnO₂ и других высоковалентных оксидов, выпадающих в осадок. Основные параметры, определяющие реакцию окисления, - концентрация растворенного кислорода, величина рН и температура. Концентрация растворенных соединений марганца понижается вследствие утилизации их водорослями.

Главная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах - взвеси, состав которых определяется в свою очередь составом пород, дренируемых водами, а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения марганца. Существенное значение в миграции марганца в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами. Mn(II) образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами. Комплексы марганца с ионом хлора встречаются редко. Комплексные соединения Mn(II) с органическими веществами (аминами, органическими кислотами, аминокислотами и гумусовыми веществами) обычно менее прочны, чем аналогичные соединения с другими переходными металлами. Mn(III) в повышенных концентрациях может находиться в растворенном состоянии только в присутствии сильных комплексообразователей, Mn(VII) в природных водах не встречается.

В речных водах содержание марганца колеблется обычно от 1 до 160 мкг/дм³, среднее содержание в морских водах составляет 2, в подземных - $n \cdot 10^2$ - $n \cdot 10^3$ мкг/дм³.

Концентрация марганца в поверхностных водах подвержена сезонным колебаниям.

Факторами, определяющими изменения концентрации марганца, являются соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе, разложение фитопланктона, микроорганизмов и высшей водной растительности, а также процессы осаждения его на дно водных объектов.

Роль марганца в жизни высших растений и водорослей водоемов весьма велика. Марганец способствует утилизации CO_2 растениями, чем повышает интенсивность фотосинтеза, участвует в процессах восстановления нитратов и ассимиляции азота растениями. Марганец способствует переходу активного Fe(II) в Fe(III), что предохраняет клетку от отравления, ускоряет рост организмов и т. д. Важная экологическая и физиологическая роль марганца вызывает необходимость изучения его распределения в природных водах.

Для марганца ПДК_в (по иону марганца) составляет 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический). По постановлению органов санэпиднадзора для конкретной системы водоснабжения содержание марганца может составлять до 0,5 мг/дм³. ПДК_{вр} - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Медь

Медь - один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов, что вызывает бесплодие растительных организмов. Медь участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями. Вместе с тем избыточная концентрация меди оказывает неблагоприятное воздействие на растительные и животные организмы.

Содержание меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30, в морских водах - от 0,5 до 3,5 мкг/дм³. Повышенные концентрации меди (до нескольких граммов в 1 дм³) характерны для кислых рудничных вод.

В природных водах наиболее часто встречаются соединения Cu(II). Из соединений Cu(I) наиболее распространены труднорастворимые в воде Cu_2O , Cu_2S , CuCl . При наличии в водной среде лигандов наряду с равновесием диссоциации гидроксида необходимо учитывать образование различных комплексных форм, находящихся в равновесии с акваионами металла.

Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альдегидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. Медь может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. В подземных водах присутствие меди обусловлено взаимодействием воды с

медьсодержащими минералами (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, азурит, хризаколла, брошантит).

Для меди ПДК_В (по иону меди) установлена 1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{вр} - 0,001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Молибден

Соединения молибдена попадают в поверхностные воды в результате выщелачивания из экзогенных минералов, содержащих молибден. Молибден попадает в водоемы также со сточными водами обогатительных фабрик, предприятий цветной металлургии. Снижение концентрации соединений молибдена происходит в результате выпадения в осадок труднорастворимых соединений, процессов адсорбции минеральными взвесями и потребления растительными водными организмами.

Молибден в поверхностных водах находится в основном в форме MoO_4^{2-} . Весьма вероятно существование его в виде органоминеральных комплексов. Возможность некоторого накопления в коллоидном состоянии вытекает из того факта, что продукты окисления молибденита представляют рыхлые тонкодисперсные вещества.

В речных водах молибден обнаружен в концентрациях от 2, 1 до 10, 6 мкг/дм³. В морской воде в среднем содержится 10 мкг/дм³ молибдена.

В малых количествах молибден необходим для нормального развития растительных и животных организмов. Молибден входит в состав фермента ксантинооксидазы. При дефиците молибдена фермент образуется в недостаточном количестве, что вызывает отрицательные реакции организма. В повышенных концентрациях молибден вреден. Избыток молибдена вызывает нарушение обмена веществ.

Для молибдена ПДК_В установлена 0,25 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,0012 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Мышьяк

В природные воды мышьяк поступает из минеральных источников, районов мышьяковистого оруднения (мышьяковый колчедан, реальгар, аурипигмент), а также из зон окисления пород полиметаллических, медно-кобальтовых и вольфрамовых руд. Некоторое количество мышьяка поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. Потребление мышьяка водными организмами является одной из причин понижения его концентрации в воде, наиболее отчетливо проявляющегося в период интенсивного развития планктона.

Значительные количества мышьяка поступают в водные объекты со сточными водами обогатительных фабрик, отходами производства красителей, кожевенных заводов и предприятий, производящих пестициды, а также с сельскохозяйственных угодий, на которых применяются пестициды.

В природных водах соединения мышьяка находятся в растворенном и взвешенном состоянии, соотношение между которыми определяется химическим составом воды и значениями pH. В растворенной форме мышьяк встречается в трех- и пятивалентной форме, главным образом в виде анионов.

В речных незагрязненных водах мышьяк находится обычно в микрограммовых концентрациях. В минеральных водах его концентрация может достигать нескольких миллиграммов в 1 дм³, в морских водах в среднем содержится 3 мкг/дм³, в подземных - встречается в концентрациях $n \cdot 10^5$ мкг/дм³. Соединения мышьяка в повышенных концентрациях являются токсичными для организма животных и человека: они тормозят окислительные процессы, угнетают снабжение кислородом органов и тканей.

ПДК_В мышьяка составляет 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Никель

Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых и железо-никелевых руд. В воду попадает из почв и из растительных и животных организмов при их распаде. Повышенное по сравнению с другими типами водорослей содержание никеля обнаружено в сине-зеленых водорослях. Соединения никеля в водные объекты поступают также со сточными водами цехов никелирования, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик. Значительные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива.

Концентрация его может понижаться в результате выпадения в осадок таких соединений, как цианиды, сульфиды, карбонаты или гидроксиды (при повышении pH), за счет потребления его водными организмами и процессов адсорбции.

В поверхностных водах соединения никеля находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, количественное соотношение между которыми зависит от состава воды, температуры и значений pH. Сорбентами соединений никеля могут быть гидроксид железа, органические вещества, высокодисперсный карбонат кальция, глины. Растворенные формы соединений

никеля представляют собой главным образом комплексные ионы, наиболее часто с аминокислотами, гуминовыми и фульво-кислотами, а также в виде прочного цианидного комплекса. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля со степенью окисления +2. Соединения Ni³⁺ образуются обычно в щелочной среде.

Соединения никеля играют важную роль в кроветворных процессах, являясь катализаторами. Его повышенное содержание оказывает специфическое действие на сердечно-сосудистую систему. Никель принадлежит к числу

канцерогенных элементов. Он способен вызывать респираторные заболевания. Считается, что свободные ионы никеля (Ni^{2+}) примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля колеблется от 0,8 до 10 мкг/дм³; в загрязненных она составляет несколько десятков микрограммов в 1 дм³. Средняя концентрация никеля в морской воде равна 2, в подземных водах - $n \cdot 10^3$ мкг/дм³. В подземных водах, омывающих никель-содержащие горные породы, концентрация никеля иногда возрастает до 20 мг/дм³.

ПДК_В никеля составляет 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Олово

В природные воды поступает в результате процессов выщелачивания оловосодержащих минералов (касситерит, станнин), а также со сточными водами различных производств (крашение тканей, синтез органических красок, производство сплавов с добавкой олова и др.).

Токсическое действие олова невелико.

В незагрязненных поверхностных водах олово содержится в субмикрограммовых концентрациях. В подземных водах его концентрация достигает нескольких единиц микрограммов в 1 дм³.

ПДК_В олова составляет 2 мг/дм³.

Ртуть

В поверхностные воды соединения ртути могут поступать в результате выщелачивания пород в районе ртутных месторождений (киноварь, метациннабарит, ливингстонит), в процессе разложения водных организмов, накапливающих ртуть. Значительные количества поступают в водные объекты со сточными водами электролизных производств, предприятий, производящих красители, пестициды, фармацевтические препараты, некоторые взрывчатые вещества. Тепловые электростанции, работающие на угле, выбрасывают в атмосферу значительные количества соединений ртути, которые с мокрыми и сухими выпадениями попадают в водные объекты.

Понижение концентрации растворенных соединений ртути происходит в результате поглощения их многими морскими и пресноводными организмами, обладающими способностью накапливать ртуть в концентрациях, во много раз превышающих содержание ее в воде, а также в результате процессов адсорбции взвешенными веществами и донными отложениями.

В поверхностных водах соединения ртути находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Соотношение между ними зависит от химического состава воды и значений pH. Взвешенная ртуть представляет собой сорбированные соединения ртути. Растворенными формами являются недиссоцииро-

ванные молекулы, комплексные органические и минеральные соединения. В водных объектах ртуть может находиться в виде метилртутных соединений.

Содержание ртути в речных незагрязненных и слабозагрязненных водах составляет несколько десятых долей микрограмма в 1 дм^3 , средняя концентрация в морской воде - 0,03, в подземных водах 1-3 мкг/ дм^3 .

Соединения ртути высоко токсичны, они поражают нервную систему человека, вызывают изменение слизистой оболочки, нарушения двигательной функции и секреции желудочно-кишечного тракта, изменения в крови и др. Бактериальные процессы метилирования направлены на образование метилртутных соединений, которые во много раз токсичнее минеральных солей ртути. Метилртутные соединения накапливаются в пищевых цепях (например, фитопланктон-зоопланктон-рыба) и могут попадать в организм человека.

ПДК_В ртути составляет 0,0005 мг/ дм^3 (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{ВР} - 0,0001 мг/ дм^3 (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Свинец

Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения эндогенных (галенит) и экзогенных (англезит, церуссит и др.) минералов. Значительное повышение содержания свинца в окружающей среде (в том числе и в поверхностных водах) связано с сжиганием углей, с применением тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном топливе, с выносом в водные объекты со сточными водами рудообогатительных фабрик, ряда металлургических заводов, химических производств, шахт и т. д. Существенными факторами снижения концентрации свинца в воде является адсорбция его взвешенными веществами и осаждение в донные отложения. В числе других металлов свинец извлекается и накапливается гидробионтами.

Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворенной форме встречается в виде минеральных и органоминеральных комплексов, а также простых ионов, в нерастворимой - главным образом в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов.

В речных водах концентрация свинца колеблется от десятых долей до нескольких единиц микрограммов в 1 дм^3 . Даже в воде водных объектов, прилегающих к районам распространения полиметаллических руд, концентрация его редко достигает нескольких десятков миллиграммов в 1 дм^3 . Лишь в хлоридных термальных водах концентрация свинца иногда достигает нескольких миллиграммов в 1 дм^3 .

Свинец - промышленный яд, способный при неблагоприятных условиях оказаться причиной отравления. В организм человека проникает главным образом через органы дыхания и пищеварения. Удаляется из организма очень медленно, вследствие чего накапливается в костях, печени и почках.

ПДК_в свинца составляет 0,03 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр}-0,01 мг/дм (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Тетраэтилсвинец

Тетраэтилсвинец поступает в природные воды в связи с использованием его в качестве антидетонатора в моторном топливе водных транспортных средств, а также с поверхностным стоком с городских территорий.

Тетраэтилсвинец характеризуется высокой токсичностью, обладает кумулятивными свойствами.

Содержание тетраэтилсвинца в воде водоемов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения не допускается.

Серебро

Источниками поступления серебра в поверхностные воды служат подземные воды и сточные воды рудников, обогатительных фабрик, фотопредприятий. Повышенное содержание серебра бывает связано с применением бактерицидных и альгицидных препаратов.

Ионы серебра способны уничтожать бактерии и уже в незначительной концентрации стерилизуют воду (нижний предел бактерицидного действия ионов серебра $2 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³). Роль серебра в организме животных и человека изучена недостаточно.

В незагрязненных поверхностных водах серебро находится в субмикrogramмовых концентрациях. В подземных водах концентрация серебра колеблется от нескольких единиц до нескольких десятков микрограммов в 1 дм³, в морской воде - в среднем 0,3 мкг/дм³.

В сточных водах серебро может присутствовать в растворенном и взвешенном состоянии, большей частью в форме галоидных солей.

ПДК_в серебра составляет 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Сурьма

Сурьма поступает в поверхностные воды за счет выщелачивания минералов сурьмы (стибнит, сенармонтит, валентинит, сервантит, стибиоконит) и со сточными водами резиновых, стекольных, красильных, спичечных предприятий.

В природных водах соединения сурьмы находятся в растворенном и взвешенном состояниях. В окислительно-восстановительных условиях, характерных для поверхностных вод, возможно существование как трехвалентной, так и пятивалентной сурьмы.

В незагрязненных поверхностных водах сурьма находится в субмикrogramмных концентрациях, в морской воде ее концентрация достигает 0,5, в подземных водах - 10 мкг/дм³.

ПДК_В сурьмы составляет 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_В - 0,01 мг/дм³.

Хром

В поверхностные воды соединения трех- и шестивалентного хрома попадают в результате выщелачивания из минералов (хромит, крокоит, уваровит и др.). Некоторое количество поступает из почв, в процессе разложения организмов и растений. Значительные дозы могут поступать в водоемы со сточными водами гальванических цехов, красильных цехов текстильных предприятий, кожевенных заводов и предприятий химической промышленности. Понижение концентрации ионов хрома может наблюдаться в результате потребления их водными организмами и процессов адсорбции.

В поверхностных водах соединения хрома находятся в растворенном и взвешенном состояниях, соотношение между которыми зависит от состава вод, температуры, рН раствора. Взвешенные соединения хрома представляют собой в основном сорбированные соединения хрома. Сорбентами могут быть глины, гидроксид железа, высокодисперсный оседающий карбонат кальция, остатки растительных и животных организмов. В растворенной форме хром может находиться в виде хроматов и бихроматов. При аэробных условиях Cr(VI) переходит в Cr(III), соли которого в нейтральной и щелочной средах гидролизуются с выделением гидроксида.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах содержание хрома колеблется от нескольких десятых долей микрограмма до нескольких микрограммов в 1 дм³.

В загрязненных водоемах оно достигает нескольких десятков и сотен микрограммов в 1 дм³. Средняя концентрация в морских водах - 0,05, в подземных водах - обычно $n \cdot 10$ - $n \cdot 10^2$ мкг/дм³.

Соединения Cr(VI) и Cr(III) в повышенных количествах обладают канцерогенными свойствами. Соединения Cr(VI) являются более опасными.

ПДК_В для Cr(VI) 0,05, для Cr(III) - 0,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический); ПДК_{ВР} для Cr(VI) - 0,001, для Cr(III) - 0,005 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Цинк

Цинк попадает в природные воды в результате протекающих в природе процессов разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вязкого волокна с цинкосодержащими удобрениями и др.

В воде цинк существует главным образом в ионной форме или в форме его минеральных и органических комплексов, иногда встречается в нерастворимых формах (в виде гидроксида, карбоната, сульфида и др.).

В речных водах концентрация цинка обычно колеблется от 3 до 120 мкг/дм³, в морских - от 1,5 до 10 мкг/дм³. Содержание в рудных и особенно в шахтных водах с низкими значениями рН может быть значительным.

Цинк относится к числу активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. Человеку цинка необходимо столько же, сколько и железа. Потребность в цинке в 10 раз больше, чем в меди.

В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего, сульфат и хлорид. В водной среде токсичность цинка усиливают ионы меди и никеля. Кроме того, следует учитывать, что в большинстве случаев спутником цинка является кадмий, присутствующий в значительно меньших количествах, но отличающийся высокой токсичностью (см. Кадмий).

ПДК_в Zn²⁺ составляет 5,0 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{вр} Zn²⁺ - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие существуют источники поступления кальция, калия и натрия в поверхностные воды?
2. Какие существуют величины ПДК в поверхностных водах для кальция и магния?
3. Каковы источники поступления в водные объекты нитратов и нитритов?
4. Какова роль фосфора в продуктивности водоема?
5. Как влияют повышенные содержания сульфатов на качество воды?
6. Каково отрицательное влияние фтора и хлора для водоемов?
7. Источники поступления тяжелых металлов в водные объекты?
8. Чему равны ПДК ртути и свинца в водоемах?

ГЛАВА 5. КОНТРОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Органический углерод

Органический углерод является наиболее надежным показателем суммарного содержания органических веществ в природных водах, на него приходится в среднем около 50 % от общей массы органических веществ.

Состав и содержание органических веществ в природных водах определяются совокупностью многих различных по своей природе и скорости процессов: прижизненных и посмертных выделений гидробионтов; поступления с атмосферными осадками, с поверхностным стоком в результате взаимодействия атмосферных вод с почвами и растительным покровом на поверхности водосбора; поступления из других водных объектов, из болот, торфяников; поступления с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами.

Концентрация органического углерода подвержена сезонным колебаниям, характер которых определяется гидрологическим режимом водных объектов и связанными с ним сезонными вариациями химического состава, временными изменениями интенсивности биологических процессов. Содержание органического углерода в придонных слоях водоемов и поверхностной пленке может значительно отличаться от его содержания в остальной массе воды.

Органические вещества находятся в воде в растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях, образующих некоторую динамическую систему, в общем неравновесную, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляются переходы из одного состояния в другое.

Наименьшая концентрация углерода растворенных органических веществ в незагрязненных природных водах составляет около 1, наибольшая обычно не превышает 10-20, однако в болотных водах может достигать нескольких сотен мг/дм³.

Углеводороды (нефтепродукты)

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ (низко- и высокомолекулярные предельные, непредельные алифатические, нафтеновые, ароматические углеводороды, кислородные, азотистые, сернистые соединения, а также ненасыщенные гетероциклические соединения типа смол, асфальтенов, ангидридов, асфальтеновых кислот). Понятие «нефтепродукты» в гидрохимии условно ограничивается только углеводородной фракцией (алифатические, ароматические, алициклические углеводороды).

Большие количества нефтепродуктов поступают в поверхностные воды при перевозке нефти водным путем, со сточными водами предприятий нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности, с хозяйственно-бытовыми водами. Некоторое количество углеводородов поступает в воду в результате прижизненных выделений растительными и животными организмами, а также в результате их посмертного разложения.

В результате протекающих в водоеме процессов испарения, сорбции, биохимического и химического окисления концентрация нефтепродуктов может существенно снижаться, при этом значительным изменениям может подвергаться их химический состав. Наиболее устойчивы ароматические углеводороды, наименее - *n*-алканы.

Нефтепродукты находятся в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбированной на твердых частицах взвесей и донных отложений, в виде пленки на поверхности воды. Обычно в момент поступления основная масса нефтепродуктов сосредоточена в пленке. По мере удаления от источника загрязнения происходит перераспределение между основными формами миграции, направленное в сторону повышения доли растворенных, эмульгированных, сорбированных нефтепродуктов. Количественное соотношение этих форм определяется комплексом факторов, важнейшими из которых являются условия поступления нефтепродуктов в водный объект, расстояние от места сброса, скорость течения и перемешивания водных масс, характер и степень загрязненности природных вод, а также состав нефтепродуктов, их вязкость, растворимость, плотность, температура кипения компонентов. При санитарно-химическом контроле определяют, как правило, сумму растворенных, эмульгированных и сорбированных форм нефти.

Содержание нефтепродуктов в речных, озерных, морских, подземных водах и атмосферных осадках колеблется в довольно широких пределах и обычно составляет сотые и десятые доли мг/дм³.

В незагрязненных нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных углеводородов может колебаться в морских водах от 0,01 до 0,10 мг/дм³ и выше, в речных и озерных водах от 0,01 до 0,20 мг/дм³, достигая 1-1,5 мг/дм³. Содержание естественных углеводородов определяется трофическим статусом водоема и в значительной мере зависит от биологической ситуации в водном объекте.

Следует отметить, что разложение органической массы торфа часто приводит к образованию углеводородов, которые по сложившейся терминологии описываются и по стандартным методикам идентифицируются как нефтепродукты. Поэтому их содержание в водных объектах даже в водосборах с малой антропогенной нагрузкой может достигать нескольких единиц миллиграммов в 1 дм³. В торфяных водах водосборов с малой антропогенной нагрузкой может быть установлена корреляция между содержанием углеводородов, ХПК и цветностью.

Неблагоприятное воздействие нефтепродуктов сказывается различными способами на организме человека, животном мире, водной растительности, физическом, химическом и биологическом состоянии водоема, входящие в состав нефтепродуктов низкомолекулярные алифатические, нафтеновые и особенно ароматические углеводороды оказывают токсическое и в некоторой степени наркотическое воздействие на организм, поражая сердечно-сосудистую и нервную системы. Наибольшую опасность представляют полициклические конденсированные углеводороды типа 3,4-бенз(а)пирена, обладающие канцерогенными свойствами. Нефтепродукты обволакивают оперение птиц, поверхность тела и органы других гидробионтов, вызывая заболевания и гибель.

Отрицательное влияние нефтепродуктов, особенно в концентрациях $0,001-10 \text{ мг/дм}^3$ и присутствие их в виде пленки сказывается на развитии высшей водной растительности и микрофитов.

В присутствии нефтепродуктов вода меняет цвет, pH, приобретает специфический вкус и запах, ухудшается газообмен с атмосферой.

ПДК_в нефтепродуктов составляет $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{вр} - $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - рыбохозяйственный). Присутствие канцерогенных углеводородов в воде недопустимо.

Бензол

Бензол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом.

В поверхностные воды бензол поступает с предприятий и производств основного органического синтеза, нефтехимической, химико-фармацевтической промышленности, производства пластмасс, взрывчатых веществ, ионообменных смол, лаков и красок, искусственных кож, а также со сточными водами мебельных фабрик. В стоках коксохимических заводов бензол содержится в концентрациях 100-160, в сточных водах производства капролактама - 100, производства изопропилбензола - до $20\ 000 \text{ мг/дм}^3$. Источником загрязнения акваторий может быть транспортный флот (бензол применяется в моторном топливе для повышения октанового числа). Бензол используется также в качестве ПАВ.

Данное вещество быстро испаряется из водоемов в атмосферу (период полуиспарения составляет 37,3 мин при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Порог ощущения запаха бензола в воде составляет $0,5 \text{ мг/дм}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. При $2,9 \text{ мг/дм}^3$ запах характеризуется интенсивностью в 1 балл, при $7,5 \text{ мг/дм}^3$ - в 2 балла. Мясо рыб приобретает неприятный запах при концентрации 10 мг/дм^3 . При 5 мг/дм^3 запах исчезает через сутки, при 10 мг/дм^3 интенсивность запаха за сутки снижается до 1 балла, а при 25 мг/дм^3 запах снижается до 1 балла через двое суток.

Привкус при содержании бензола в воде $1,2 \text{ мг/дм}^3$ измеряется в 1 балл, при $2,5 \text{ мг/дм}^3$ ~ в 2 балла. Наличие в воде бензола (до 5 мг/дм^3) не изменяет

процессы биологического потребления кислорода, так как под влиянием биохимических процессов в воде бензол окисляется слабо. В концентрациях 5-25 мг/дм³ бензол не задерживает минерализации органических веществ, не влияет на процессы бактериального самоочищения водоемов.

В концентрации 1000 мг/дм³ бензол тормозит самоочищение разведенных сточных вод, а в концентрации 100 мг/дм³ - процесс очистки сточных вод в аэротенках. При содержании 885 мг/дм³ бензол сильно задерживает брожение осадка в метантенках.

При многократных воздействиях низких концентраций бензола наблюдаются изменения в крови и кроветворных органах, поражения центральной и периферической нервной системы, желудочно-кишечного тракта. Бензол проявляет канцерогенные свойства. Основным метаболитом бензола является фенол. Бензол оказывает токсическое действие на гидробионты.

ПДК_В - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{ВР} - 0,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Фенолы

Фенолы представляют собой производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами. Их принято делить на две группы - летучие с паром фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, тимол) и нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы).

Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих как в водной толще, так и в донных отложениях.

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязняющих веществ, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др. В сточных водах этих предприятий содержание фенолов может превосходить 10-20 г/дм³ при весьма разнообразных сочетаниях.

В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. Фенолы в водах могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. В условиях природных водоемов процессы адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями играют незначительную роль.

В незагрязненных или слабозагрязненных речных водах содержание фенолов обычно не превышает 20 мкг/дм³.

Превышение естественного фона по фенолу может служить указанием на загрязнение водоемов. В загрязненных фенолами природных водах содержание их может достигать нескольких десятков и даже сотен микрограммов в

1 дм³. Фенолы - соединения нестойкие и подвергаются биохимическому и химическому окислению.

Простые фенолы подвержены главным образом биохимическому окислению. При концентрации более 1 мг/дм³ разрушение фенолов протекает достаточно быстро, убыль фенолов составляет 50-75 % за трое суток. При концентрации несколько десятков микрограммов в 1 дм³ этот процесс замедляется, и убыль за то же время составляет 10-15 %. Быстрее всех разрушается собственно фенол, медленнее - крезолы и еще медленнее ксиленолы. Многоатомные фенолы разрушаются в основном путем химического окисления.

Концентрация фенолов в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. В летний период содержание фенолов падает (с ростом температуры увеличивается скорость распада).

Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа).

В результате хлорирования воды, содержащей фенолы, образуются устойчивые соединения хлорфенолов, малейшие следы которых (0,1 мкг/дм³) придают воде характерный запах и привкус.

В токсикологическом и органолептическом отношении фенолы неравноценны. Летучие с паром фенолы более токсичны и обладают более интенсивным запахом при хлорировании. Наиболее резкие запахи дают простой фенол и крезолы.

ПДК_в для фенола установлена 0,001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{вр} - 0,001 мг/дм³.

Гидрохинон

В поверхностные воды гидрохинон попадает со сточными водами производства пластмасс, кинофотоматериалов, красителей, предприятий нефтеперерабатывающей промышленности. Гидрохинон является сильным восстановителем. Как и фенол, он обладает слабым дезинфицирующим действием. Гидрохинон не придает воде запаха, привкус появляется при концентрации несколько граммов в 1 дм³, пороговая концентрация по окраске воды составляет 0,2 мг/дм³, по влиянию на санитарный режим водоемов - 0,1 мг/дм³. Гидрохинон при содержании 100 мг/дм³ стерилизует воду, при 10 мг/дм³ - тормозит развитие сапрофитной микрофлоры. В концентрациях ниже 10 мг/дм³ гидрохинон подвергается окислению и стимулирует развитие водных бактерий. При концентрации 2 мг/дм³ гидрохинон тормозит нитрификацию разведенных сточных вод, при концентрации 15 мг/дм³ - процесс их биологической очистки. Дафнии погибают при содержании 0,3 мг/дм³. Гидрохинон в количестве 0,04 мг/дм³ вызывает гибель икры форели.

В организме гидрохинон окисляется в «бензохинон, который превращает гемоглобин в метгемоглобин.

ПДК_В гидрохинона - 0,2 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{вр} - 0,001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Метанол

Метанол попадает в водоемы со сточными водами тех производств, где он получается или применяется. В сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности содержится метанола (г/дм³) 4,5-58, производств фенолоформальдегидных смол - 20-25, лаков и красок 2, синтетических волокон и пластмасс - до 0,6, в сточных водах генераторных станций, работающих на буром, каменном угле, торфе, древесине - до 5.

При попадании в воду метанол, окисляясь, снижает содержание в ней кислорода. Концентрация выше 4 мг/дм³ влияет на санитарный режим водоемов. При содержании 200 мг/дм³ наблюдается торможение биологической очистки сточных вод. Порог восприятия запаха метанола составляет 30-50 мг/дм³. Концентрация 3 мг/дм³ стимулирует рост сине-зеленых водорослей и нарушает потребление кислорода дафниями. Летальные концентрации для рыб составляют 0,25-17 г/дм³.

Метанол является сильным ядом, обладающим направленным действием на нервную и сердечно-сосудистую системы, зрительные нервы, сетчатку глаз. Механизм действия метанола связан с его метаболизмом по типу летального синтеза с образованием формальдегида и муравьиной кислоты, далее окисляющихся до CO₂. Поражение зрения обусловлено снижением синтеза аденозинтрифосфата (АТФ) в сетчатке глаза.

ПДК_В метанола - 3 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Этиленгликоль

Этиленгликоль попадает в поверхностные воды со сточными водами тех производств, где он получается или применяется (текстильная, фармацевтическая, парфюмерная, табачная, целлюлозно-бумажная промышленности).

Токсическая концентрация для рыб составляет не более 10 мг/дм³, для кишечной палочки - 0,25 мг/дм³. Этиленгликоль очень токсичен для человека, действуя при попадании в желудок главным образом на центральную нервную систему и почки, а также вызывая гемолиз эритроцитов. Токсичны и метаболиты этиленгликоля - альдегиды и щавелевая кислота, обуславливающая образование и накопление в почках оксалатов кальция.

ПДК_В этиленгликоля - 1,0 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,25 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Органические кислоты

Органические кислоты относятся к числу наиболее распространенных компонентов природных вод различного происхождения и нередко составляют значительную часть всего органического вещества в этих водах. Состав органических кислот и их концентрация определяются, с одной стороны, внутриводоемными процессами, связанными с жизнедеятельностью водорослей, бактерий и животных организмов, с другой - поступлением этих веществ извне.

Органические кислоты образуются за счет следующих внутриводоемных процессов:

- прижизненных выделений в результате нормальных физиологических процессов здоровых клеток гидробионтов;
- посмертных выделений, связанных с отмиранием и распадом клеток гидробионтов;
- выделений сообществ, связанных с биохимическим взаимодействием различных организмов, например водорослей и бактерий;
- ферментативного разложения высокомолекулярных органических веществ типа углеводов, протеинов и липидов.

Поступление органических кислот в водные объекты извне происходит с поверхностным стоком, особенно в период половодья и паводков, с атмосферными осадками, промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей.

Данные о содержании и составе органических кислот необходимы при изучении процессов химического выветривания, миграции элементов, образования осадочных пород, а также при решении вопросов о взаимоотношении водных организмов со средой, поскольку органические кислоты служат одним из источников углерода и энергии для большинства этих организмов.

Концентрация органических кислот в речных водах колеблется от $n \cdot 10$ до $n \cdot 10^2$ ммоль/дм³. Амплитуда внутригодовых колебаний достигает нередко многих сотен процентов. Ряд высших жирных кислот присутствуют в природных водах в очень незначительных концентрациях. Концентрации пропионовой и уксусной кислот колеблются от $n \cdot 10$ до $n \cdot 10$ мкг/дм³.

Летучие кислоты

Под содержанием летучих кислот понимают сумму концентраций муравьиной и уксусной кислот.

Муравьиная кислота

В природных водах в небольших количествах муравьиная кислота образуется в процессе жизнедеятельности и посмертного разложения водных организмов и биохимической трансформации содержащихся в воде органических веществ. Ее повышенная концентрация связана с поступлением в водные объекты сточных вод предприятий, производящих формальдегид и пластические массы на его основе.

Муравьиная кислота мигрирует главным образом в растворенном состоянии, в виде ионов и недиссоциированных молекул, количественное соотношение между которыми определяется константой диссоциации $K_{250C} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ и значениями рН. При поступлении муравьиной кислоты в водные объекты она разрушается главным образом под влиянием биохимических процессов.

В незагрязненных речных и озерных водах муравьиная кислота обнаружена в концентрациях (мкг/дм^3) 0-830, в талых водах – 46-78, в грунтовых водах - до 235, в морских водах - до 680. Концентрация муравьиной кислоты подвержена заметным сезонным колебаниям, что определяется главным образом интенсивностью биохимических процессов, протекающих в воде.

ПДК_В муравьиной кислоты - $3,5 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - общесанитарный), ПДК_{ВР} - $1,0 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Уксусная кислота (монокарбоновая кислота алифатического ряда)

ПДК_В уксусной кислоты - $1,0 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - общесанитарный), ПДК_{ВР} - $0,01 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Пропионовая кислота

Пропионовая кислота (монокарбоновая кислота алифатического ряда) может поступать в природные воды со стоками химической промышленности.

Пропионовая кислота способна ухудшать органолептические свойства воды, придавая ей неприятный запах и кисловато-вяжущий привкус. Наиболее существенным для пропионовой кислоты является неблагоприятное влияние на санитарный режим водоемов и, в первую очередь, на процессы биологического потребления кислорода и кислородный режим. На полное биохимическое окисление 1 мг пропионовой кислоты затрачивается 1,21-1,25 мг молекулярного кислорода.

ПДК_{ВР} пропионовой кислоты - $0,6 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Масляная кислота (монокарбоновая кислота алифатического ряда)

ПДК_В - $0,7 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности — общесанитарный).

Молочная кислота

В природных водах молочная кислота (органическая оксикислота, содержащая одну или несколько карбоксильных и гидроксильных групп) в микрограммовых концентрациях присутствует в результате образования в процессах жизнедеятельности и посмертного разложения водных организмов

и биохимической трансформации содержащихся в воде органических веществ.

Молочная кислота находится в воде преимущественно в растворенном состоянии в виде ионов и недиссоциированных молекул, количественное соотношение между которыми определяется константой диссоциации $K_{250c} - 3 - 10^{-4}$ и зависит от pH среды. Молочная кислота частично мигрирует в виде комплексных соединений с тяжелыми металлами. Концентрация молочной кислоты подвержена заметным сезонным изменениям, что определяется главным образом интенсивностью биохимических процессов, протекающих в воде.

Молочная кислота в незагрязненных поверхностных водах обнаруживалась в концентрациях от 0,1 до 0,4 мкг-экв/дм³.

ПДК₈ молочной кислоты - 0,9 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - общесанитарный).

Бензойная кислота

В незагрязненных природных водах бензойная кислота в небольших количествах образуется в процессе жизнедеятельности водных организмов и их посмертного разложения. Основным источником поступления больших количеств бензойной кислоты в водоемы являются стоки промышленных предприятий, так как бензойная кислота и различные ее производные широко используются при консервировании пищевых продуктов, в парфюмерной промышленности, для синтеза красителей и т. д. Бензойная кислота может также поступать в водные объекты со стоком из силосных ям.

Бензойная кислота хорошо растворима в воде, и ее содержание в поверхностных водах будет определяться концентрацией сбрасываемых сточных вод и скоростью биохимического окисления.

Токсичными свойствами бензойная кислота практически не обладает. Неблагоприятное действие ее на водоем связано с изменением кислородного режима и pH воды.

ПДК_в бензойной кислоты - 0,6 мг/дм³ (органолептический лимитирующий показатель вредности - привкус).

Гумусовые кислоты

Гуминовые и фульвокислоты, объединяемые под названием гумусовые кислоты, нередко составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений.

Главным источником поступления гумусовых кислот в природные воды являются почвы и торфяники, из которых они вымываются дождевыми и болотными водами. Значительная часть гумусовых кислот вносится в водоемы вместе с пылью и образуется непосредственно в водоеме в процессе трансформации «живого органического вещества».

Гумусовые кислоты в поверхностных водах находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, соотношения между которыми определяются химическим составом вод, рН, биологической ситуацией в водоеме и другими факторами.

Наличие в структуре фульво- и гуминовых кислот карбоксильных и фенолгидроксильных групп, аминогрупп способствует образованию прочных комплексных соединений гумусовых кислот с металлами. Некоторая часть гумусовых кислот находится в виде малодиссоциированных солей - гуматов и фульватов. В кислых водах возможно существование свободных форм гуминовых и фульвокислот.

Гумусовые кислоты в значительной степени влияют на органолептические свойства воды, создавая неприятный вкус и запах, затрудняют дезинфекцию и получение особо чистой воды, ускоряют коррозию металлов. Они также оказывают влияние на состояние и устойчивость карбонатной системы, ионные и фазовые равновесия и распределение миграционных форм микроэлементов. Повышенное содержание гумусовых кислот может отрицательно влиять на развитие водных растительных и животных организмов. Это происходит в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в водоеме, который расходуется на окисление гумусовых кислот. В то же время при разложении гумусовых кислот образуется значительное количество ценных для водных организмов продуктов, а их органо-минеральные комплексы представляют наиболее легко усваиваемую форму питания растений микроэлементами.

Почвенные кислоты - гуминовые (в щелочной среде) и особенно хорошо растворимые фульвокислоты - играют наибольшую роль в миграции тяжелых металлов.

Гуминовые кислоты.

Гуминовые кислоты содержат циклические структуры и различные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, аминогруппы и др.). Молекулярная масса их колеблется в широком интервале (от 500 до 200 000 и более). Относительная молекулярная масса условно равна 1300-1500.

Содержание гуминовых кислот в поверхностных водах обычно составляет несколько десятков и сотен микрограммов в 1 дм по углероду, достигая нескольких миллиграммов в 1 дм³ в природных водах лесных и болотистых местностей, придавая им характерный бурый цвет. Вода многих рек гуминовые кислоты не содержит.

Фульвокислоты

Фульвокислоты являются частью гумусовых кислот, не осаждающихся при нейтрализации из раствора органических веществ, извлеченных из торфов и бурых углей обработкой щелочью. Фульвокислоты представляют со-

бой соединения типа окси-карбоновых кислот с меньшим относительным содержанием углерода и более выраженными кислотными свойствами.

Хорошая растворимость фульвокислот по сравнению с гуминовыми является причиной их более высоких концентраций и распространения в поверхностных водах. Содержание фульвокислот, как правило, превышает содержание гуминовых кислот в 10 раз и более.

Азот органический

Под «органическим азотом» понимают азот, входящий в состав органических веществ, таких как протеины и протеиды, полипептиды (высокомолекулярные соединения), аминокислоты, амины, амиды, мочевины (низкомолекулярные соединения).

Значительная часть азотсодержащих органических соединений поступает в природные воды в процессе отмирания организмов, главным образом фитопланктона, и распада их клеток. Концентрация этих соединений определяется биомассой гидробионтов и скоростью указанных процессов. Другим важным источником азотсодержащих органических веществ являются прижизненные выделения водных организмов. К числу существенных источников азотсодержащих соединений относятся также атмосферные осадки, в которых концентрация азотсодержащих органических веществ близка к их концентрации, наблюдающейся в поверхностных водах. Значительное повышение концентрации этих соединений нередко связано с поступлением в водные объекты промышленных, сельскохозяйственных и хозяйственно-бытовых сточных вод.

На долю органического азота приходится 50-75 % от общего растворенного в воде азота. Концентрация органического азота подвержена значительным сезонным изменениям с общей тенденцией к увеличению в вегетационный период (1,5-2,0 мг/дм³) и уменьшению в период ледостава (0,2-0,5 мг/дм³).

Распределение органического азота по глубине неравномерно — как правило, повышенная концентрация наблюдается в зоне фотосинтеза и в придонных слоях.

Карбамид (мочевина)

Мочевина (карбамид), будучи одним из важных продуктов жизнедеятельности водных организмов, присутствует в природных водах в заметных концентрациях (до 10-50 % от суммы азотсодержащих органических соединений в пересчете на азот). Значительные количества мочевины поступают в водные объекты с хозяйственно-бытовыми сточными водами, с коллекторными водами, а также с поверхностным стоком в районах использования ее в качестве азотного удобрения. Карбамид может накапливаться в природных водах в результате естественных биохимических процессов как продукт обмена веществ водных организмов, продуцироваться растениями, грибами, бактериями как продукт связывания аммиака, образующегося в процессе

диссимиляции белков. Значительное влияние на концентрацию мочевины оказывают ферментативные процессы вне организмов. Под действием ферментов происходит распад мононуклеотидов отмерших организмов с образованием пуриновых и пиримидиновых оснований, которые, в свою очередь, распадаются за счет микробиологических процессов до мочевины и аммиака. Под действием специфического фермента (уреазы) мочевина распадается до аммонийного иона и потребляется водными растительными организмами.

В речных незагрязненных водах концентрация мочевины колеблется в пределах 60-300 мкг/дм³, или в пересчете на азот 30-150 мкг/дм³, в водохранилищах и озерах - от 40 до 250 мкг/дм³. Наиболее высокая концентрация ее обнаруживается в пробах воды, отобранных в летне-осенний период (июль-сентябрь).

Повышение концентрации мочевины может указывать на загрязнение водного объекта сельскохозяйственными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Оно обычно сопровождается активизацией процессов утилизации мочевины водными организмами и потреблением кислорода, приводящего к ухудшению кислородного режима.

ПДК_{вр} мочевины - 80 мкг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

АМИНЫ

К основным источникам образования и поступления в природные воды аминов следует отнести:

- декарбоксилирование при распаде белковых веществ под воздействием декарбоксилаз бактерий и грибов и аминирование;
- водоросли;
- атмосферные осадки;
- сточные воды анилино-красочных предприятий.

Амины присутствуют преимущественно в растворенном и отчасти в сорбированном состоянии. С некоторыми металлами они могут образовывать довольно устойчивые комплексные соединения.

Концентрация аминов в воде рек, водохранилищ, озер, атмосферных осадках колеблется в пределах 10-200 мкг/дм³. Более низкое содержание характерно для малопродуктивных водных объектов.

Амины токсичны. Считается, что первичные алифатические амины токсичнее вторичных и третичных, диамины токсичнее моноаминов; изомерные алифатические амины более токсичны, чем алифатические амины нормального строения; моноамины с большей вероятностью обладают гепатотоксичностью, а диамины - нефротоксичностью. Наибольшей токсичностью и потенциальной опасностью среди алифатических аминов отличаются непредельные амины из-за наиболее выраженной у них способности угнетать активность аминоксидаз.

Амины отрицательно влияют на органолептические свойства воды, могут усугублять заморные явления в водных объектах.

ПДК_В для различных видов аминов - от 0,01 до 170 мг/дм³.

Анилин

Анилин относится к ароматическим аминам и представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом.

В поверхностные воды анилин может поступать со сточными водами химических (получение красителей и пестицидов) и фармацевтических предприятий.

Анилин обладает способностью окислять гемоглобин в метгемоглобин.

ПДК_В анилина - 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,0001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Уротропин

Гексаметилентетрамин -(СН₂)₆N₄.

ПДК_В уротропина - 0,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Нитробензол

Нитробензол - бесцветная или зеленовато-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля.

Нитробензол токсичен, проникая через кожу, оказывает сильное действие на центральную нервную систему, нарушает обмен веществ, вызывает заболевания печени, окисляет гемоглобин в метгемоглобин.

ПДК_В нитробензола - 0,2 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Сера органическая

Метилмеркаптан

Метилмеркаптан является продуктом метаболизма живых клеток. Он также поступает со стоками предприятий целлюлозной промышленности (0,05-0,08 мг/дм³).

В водном растворе метилмеркаптан является слабой кислотой и частично диссоциирует (степень диссоциации зависит от рН среды). 50 % метилмеркаптана при рН 10,5 находится в ионной форме, при рН 13 происходит полная диссоциация. Метилмеркаптан стабилен менее 12 часов, с металлами образует соли - меркаптиды.

ПДК_В метилмеркаптана - 0,0002 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - органолептический).

Диметилсульфид

Диметилсульфид выделяется водорослями (*Oedogonium*, *Ulothrix*) в ходе нормальных физиологических процессов, имеющих существенное значе-

ние в круговороте серы. В поверхностные воды диметилсульфид может поступать также со стоками предприятий целлюлозной промышленности ($0,05-0,08 \text{ мг/дм}^3$).

Концентрация диметилсульфида в морях достигает $n \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$ (повышенное содержание наблюдается в местах скопления водорослей).

Диметилсульфид не может долго сохраняться в воде водоемов (стабилен от 3 до 15 суток). Он частично подвергается превращениям при участии водорослей и микроорганизмов, а в основном переходит через границу раздела фаз в воздух.

В концентрациях $1-10 \text{ мкг/дм}^3$ диметилсульфид обладает слабой мутагенной активностью.

ПДК_В диметилсульфида - $0,01 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{Вр} - $0,00001 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Диметилдисульфид

Диметилдисульфид образуется в клетках различных представителей флоры и фауны в ходе метаболизма сераорганических соединений, а также может поступать со стоками предприятий целлюлозной промышленности.

ПДК_В диметилдисульфид - $0,04 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - органолептический), ПДК_{Вр} - $0,00001 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).

Карбонильные соединения

К карбонильным относятся соединения, содержащие карбонильные и карбоксильные группы (альдегиды, кетоны, кетокислоты, полуфункциональные карбонилсодержащие вещества).

В природных водах карбонильные соединения могут появляться в результате прижизненных выделений водорослей, биохимического и фотохимического окисления спиртов и органических кислот, распада органических веществ типа лигнина, обмена веществ бактериобентоса. Постоянное присутствие карбонильных соединений среди кислородных соединений нефти и в воде, контактирующей с залежами углеводородов, позволяет рассматривать последние в качестве одного из источников обогащения природных вод этими веществами. Источником карбонильных соединений являются также наземные растения, в которых образуются альдегиды и кетоны алифатического ряда и фурановые производные. Значительная часть альдегидов и кетонов поступает в природные воды в результате деятельности человека.

Основными факторами, обуславливающими уменьшение концентрации карбонильных соединений, являются их способность к окислению, летучесть и относительно высокая трофическая ценность отдельных групп карбонилсодержащих веществ.

В поверхностных водах карбонильные соединения находятся в основном в растворенной форме. Средняя концентрация их в воде рек и водо-

хранилищ колеблется от 1 до 6 мкмоль/дм³, несколько выше (6-40 мкмоль/дм³) она в озерах дистрофного типа. Максимальные концентрации в водах нефтяных и газонефтяных залежей – 40-100 мкмоль/дм³.

В объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования нормируются отдельные соединения с карбонильной группой: ПДК_В циклогексанона - 0,2 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_В хлораля - 0,2 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический) и др.

Ацетон

В природные воды ацетон поступает со сточными водами фармацевтических, лесохимических производств, производства лаков и красок, пластмасс, киноплёнки, ацетилен, ацетальдегида, уксусной кислоты, оргстекла, фенола, ацетона.

В концентрациях 40-70 мг/дм³ ацетон придает воде запах, в концентрации 80 мг/дм³ - привкус. В воде ацетон малостабилен и при содержании 20 мг/дм³ через 6 суток исчезает.

Для водных организмов ацетон сравнительно малотоксичен. Токсические концентрации для молодых дафний составляют 8300 мг/дм³, для взрослых - 12 900 мг/дм³; при концентрации 9300 мг/дм³ дафнии гибнут через 16 часов.

Формальдегид

Формальдегид поступает в водную среду с промышленными и коммунальными сточными водами. Он содержится в сточных водах производств основного органического синтеза, пластмасс, лаков, красок, лекарственных препаратов, предприятий кожевенной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности.

В дождевой воде городских районов зарегистрировано присутствие формальдегида. Формальдегид - сильный восстановитель. Он конденсируется с аминами, с аммиаком образует уротропин. В водной среде формальдегид подвергается биодеградации. В аэробных условиях при температуре 20 °С разложение продолжается около 30, в анаэробных - примерно 48 часов. В стерильной воде обусловлена действием *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Xanthomonas*.

Подпороговая концентрация, не влияющая на санитарный режим водоемов и сапрофитную микрофлору, составляет 5 мг/дм³, максимальная концентрация, не вызывающая при постоянном воздействии в течение сколь угодно длительного времени нарушение биохимических процессов, - 5 мг/дм³, максимальная концентрация, не влияющая на работу биологических очистных сооружений, - 1000 мг/дм³.

БПК₅ = 0,68 мг/дм³, БПК_{полн} = 0,72 мг/дм³, ХПК = 1,07 мг/дм³. Запах ощущается при концентрации 20 мг/дм³.

При содержании 10 мг/дм^3 формальдегид оказывает токсическое действие на наиболее чувствительные виды рыб. При концентрации $0,24 \text{ мг/дм}^3$ ткани рыб приобретают неприятный запах.

Формальдегид оказывает общетоксическое действие, вызывает поражение центральной нервной системы, легких, печени, почек, органов зрения. Возможно кожно-резорбтивное действие. Формальдегид обладает раздражающим, аллергенным, мутагенным, сенсибилизирующим, канцерогенным действием.

ПДК_в формальдегида - $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} - $0,25 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический).

Углеводороды

Под углеводами понимают группу органических соединений, которая объединяет моносахариды, их производные и продукты конденсации - олигосахариды и полисахариды.

В поверхностные воды углеводы поступают главным образом вследствие процессов прижизненного выделения водными организмами и их послемертного разложения. Значительные количества растворенных углеводов попадают в водные объекты с поверхностным стоком в результате вымывания их из почв, торфяников, горных пород, с атмосферными осадками, со сточными водами дрожжевых, пивоваренных, сахарных, целлюлозно-бумажных и других заводов.

В поверхностных водах углеводы находятся в растворенном и взвешенном состоянии в виде свободных редуцирующих сахаров (смесь моно-, ди- и трисахаридов) и сложных углеводов.

Концентрация в речных водах свободных редуцирующих сахаров и сложных углеводов в пересчете на глюкозу составляет соответственно $60 - 100$ и $250 - 1000 \text{ мкг/дм}^3$, в воде водохранилищ $100-400$ и $200-300 \text{ мкг/дм}^3$.

В воде озер пределы возможных концентраций редуцирующих сахаров и сложных углеводов более широки, чем в реках и водохранилищах, и составляют $80-65000 \text{ мкг/дм}^3$ и $140-6900 \text{ мкг/дм}^3$ соответственно. В морских водах суммарная концентрация углеводов составляет $0-8 \text{ мг/дм}^3$, в атмосферных осадках $0-4 \text{ мг/дм}^3$. Наблюдается корреляция между содержанием углеводов и интенсивностью развития фитопланктона.

Жиры

Жиры представляют собой полные сложные эфиры глицерина и жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой).

Жиры, присутствующие в природных водах, являются главным образом результатом метаболизма растительных и животных организмов и их послемертного разложения. Жиры образуются при биосинтезе и входят в состав внутриклеточных и резервных липидов. Высокие концентрации жиров в воде связаны со сбросом в водные объекты сточных вод предприятий пищевой и

кожевенной промышленности, а также хозяйственно-бытовых сточных вод. Снижение содержания жиров в природных водах связано с процессами их ферментативного гидролиза и биохимического окисления.

Жиры находятся в поверхностных водах в растворенном, эмульгированном и сорбированном взвешенными веществами и донными отложениями состояниях. Они входят в состав более растворимых сложных соединений с белками и углеводами, которые находятся в воде как в растворенном, так и в коллоидном состоянии. Попадая в водный объект в повышенных концентрациях, жиры ухудшают его кислородный режим, органолептические свойства воды, стимулируют развитие микрофлоры.

Содержание жиров в поверхностных водах колеблется от сотых долей миллиграмма до нескольких миллиграммов в 1 дм³.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ)

СПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре, относящихся к., разным классам. Эти вещества способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать вследствие этого поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В зависимости от свойств, проявляемых СПАВ при растворении в воде, их делят на анионоактивные вещества (активной частью является анион), катионоактивные (активной частью молекул является катион), амфотерные и неионогенные, которые совсем не ионизируются.

Анионоактивные СПАВ в водном растворе ионизируются с образованием отрицательно заряженных органических ионов. Из анионоактивных СПАВ широкое применение нашли соли серноокислых эфиров (сульфаты) и соли сульфокислот (сульфонаты). Радикал R может быть алкильным, алкиларильным, алкилнафтильным, иметь двойные связи и функциональные группы.

Катионоактивные СПАВ - вещества, которые ионизируются в водном растворе с образованием положительно заряженных органических ионов. К ним относятся четвертичные аммониевые соли, состоящие из углеводородного радикала с прямой цепью, содержащей 12-18 атомов углерода, метального, этильного или бензильного радикала, хлора, брома, йода или остатка метил- или этилсульфата.

Амфотерные СПАВ ионизируются в водном растворе различным образом в зависимости от условий среды: в кислом растворе проявляют катионоактивные свойства, а в щелочном - анионоактивные.

Неионогенные СПАВ представляют собой высокомолекулярные соединения, которые в водном растворе не образуют ионов.

В водные объекты СПАВ поступают в значительных количествах с хозяйственно-бытовыми (использование синтетических моющих средств в быту) и промышленными (текстильная, нефтяная, химическая промышленность, производство синтетических каучуков) сточными водами, а также со

стоком с сельскохозяйственных угодий (в качестве эмульгаторов входят в состав пестицидов).

Главными факторами понижения их концентрации являются процессы биохимического окисления, сорбция взвешенными веществами и донными отложениями. Степень биохимического окисления СПАВ зависит от их химического строения и условий окружающей среды.

По биохимической устойчивости, определяемой структурой молекул, СПАВ делят на мягкие, промежуточные и жесткие с константами скорости биохимического окисления (сут^{-1}), соответственно не менее 0,3; 0,3-0,05; менее 0,05. К числу наиболее легко окисляющихся СПАВ относятся первичные и вторичные алкилсульфаты нормального строения. С увеличением разветвления цепи скорость окисления понижается, и наиболее трудно разрушаются алкилбензолсульфонаты, приготовленные на основе тетрамеров пропилена. При понижении температуры скорость окисления СПАВ уменьшается и при температуре 0-5 °С протекает весьма медленно. Наиболее благоприятны для процесса самоочищения от СПАВ нейтральная или слабощелочная среды (рН 7-9).

С повышением содержания взвешенных веществ и значительным контактом водной массы с донными отложениями скорость снижения концентрации СПАВ в воде обычно повышается за счет сорбции и соосаждения. При значительном накоплении СПАВ в донных отложениях в аэробных условиях происходит окисление микрофлорой донного ила. В случае анаэробных условий СПАВ могут накапливаться в донных отложениях и становиться источником вторичного загрязнения.

Максимальное количество кислорода (ВПК), потребляемое 1 мг/дм^3 различных ПАВ, колеблется от 0 до 1,6 мг/дм^3 . При биохимическом окислении СПАВ образуются различные промежуточные продукты распада: спирты, альдегиды, органические кислоты и др. В результате распада СПАВ, содержащих бензольное кольцо, образуются фенолы.

В поверхностных водах СПАВ находятся в растворенном и сорбированном состоянии, а также в поверхностной пленке воды.

В слабозагрязненных поверхностных водах концентрация СПАВ колеблется обычно в пределах тысячных и сотых долей миллиграмма в 1 дм^3 . В зонах загрязнения водных объектов концентрация повышается до десятых долей миллиграмма, вблизи источников загрязнения может достигать нескольких миллиграммов в 1 дм^3 .

Попадая в водоемы и водотоки, СПАВ оказывают значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства, и сохраняются там долгое время, так как разлагаются очень медленно. Отрицательным с гигиенической точки зрения свойством ПАВ является их высокая пенообразующая способность. Хотя СПАВ не являются высокотоксичными веществами, имеются сведения о косвенном их воздействии на гидробионтов. При концентрациях 5-15 мг/дм^3 рыбы те-

ряют слизистый покров, при более высоких концентрациях может наблюдаться кровотечение из жабр.

ПДК_в СПАВ составляет 0,5 мг/дм³, ПДК_{вр} - 0,1 мг/дм³.

Стойкие органические загрязняющие вещества

Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) высокотоксичны, устойчивы, могут/накапливаться в окружающей среде и способны наносить (вред природе и человеку даже в очень небольших дозах.

Согласно Стокгольмской конвенции, к стойким органическим загрязняющим веществам в 2001 году были отнесены двенадцать СОЗ, относящихся к трем группам (пестициды, промышленные вещества и непреднамеренные побочные продукты):

- альдрин;
- гептахлор;
- дильдрин;
- дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ);
- мирекс;
- токсафен;
- хлордан;
- эндрин;
- гексахлорбензол (ГХБ);
- полихлорированные бифенилы (ПХБ);
- полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД);
- полихлорированные дибензофураны (ПХДФ).

СОЗ - это первичные и побочные продукты промышленности. К побочным продуктам относятся полихлорированные дибензо-пара-диоксины и дибензофураны, гексахлорбензол и полихлорированные бифенилы.

В протокол о СОЗ 1998 г., прилагаемый к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния, охватывающей Европу и Северную Америку, включены 16 стойких загрязняющих веществ: 12 из них входят в список Стокгольмской конвенции, а остальными являются:

- гексабромбифенил;
- гексахлорциклогексаны;
- полициклические ароматические углеводороды;
- хлордекон.

Таким образом, на сегодняшний день к СОЗ относят 16 веществ.

В соответствии с критериями, приведенными в Приложении «Д» Стокгольмской Конвенции, после подготовки соответствующих документов к СОЗ могут быть отнесены полихлорнафталины (ПХН), полихлортерфенилы (ПХТ) и их бромированные аналоги, а также полиароматические соединения (ПАУ), пентахлорфенол (ПХФ), метаболит ДДТ - ДДЭ (ДДЕ) и наиболее персистентные изомеры ГХЦГ - альфа- и бета-ГХЦГ.

Полихлорированные бифенилы

Среди СОЗ полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются одними из самых распространенных. Они представляют собой смесь соединений, содержащих разное количество атомов хлора и образующихся при хлорировании бифенила. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам (негорючесть, сдерживание горения) с 1929 г. ПХБ стали использоваться в промышленности. В свою очередь, это привело к их большой распространенности в объектах окружающей среды. Так, широкое применение ПХБ в народном хозяйстве приводит к тому, что около 35 % всех произведенных ПХБ в итоге оказываются в атмосфере.

В воду ПХБ попадают со сточными водами и отходами промышленности и флота. Эти соединения накапливаются в иловых отложениях водоемов. В воде рек и лиманов может содержаться от 50 до 500 мг/дм³ ПХБ. Эти вещества весьма устойчивы к воздействию природных факторов и обнаруживаются во всех объектах окружающей среды и во всех звеньях биологических цепей.

В почву ПХБ попадают при использовании ила в качестве удобрения, а также с полей орошения. Снижение их содержания в почве происходит благодаря испарению и биотрансформации. Период полураспада ПХБ составляет около 5 лет.

Кроме этого, источниками поступления ПХБ в окружающую среду могут являться пластмассы, лаки и лакокрасочные материалы (ПХБ используются в качестве пластификаторов), строительные материалы (ПХБ применяются в покрытиях для керамических плиток, в производстве цемента, покрытиях на изоляции из стекловолокна, непроводящих материалах в электрических кабелях и др.) и различные химикаты. ПХБ широко используются в качестве диэлектриков для заполнения трансформаторов и больших конденсаторов, в электромагнитах, размыкателях цепей и другом электрооборудовании.

В России ПХБ производили в течение нескольких десятилетий, вплоть до 1990-х гг. С 1934 г. ПХБ выпускались под маркой Совол до 500 т/год. В 1940-80 гг. был налажен выпуск Совтола. В 1960-80 гг. было произведено около 25 тыс. т трихлордифенила. По некоторым данным, на заводах Серпухова, Дзержинска и Новомосковска ПХБ выпускались вплоть до 1990 г. общим количеством до 300-500 тыс. т. В электротехнической промышленности с 1960-х гг. было использовано от 300 до 500 тыс. т ПХБ как отечественного производства, так и импортированных из других стран.

Анализируя способы использования ПХБ в народном хозяйстве, можно сделать вывод, что поступление этих веществ в ОС возможно не только с отходами их производства или в результате их прямого применения в качестве, например, растворителей для пестицидов. Источниками этих соединений могут являться свалки строительных и промышленных отходов, отработанное электрическое оборудование и т. п.

В настоящее время в России проведена частичная инвентаризация мест производства и использования ранее произведенных ПХБ. И хотя производ-

ство ПХБ в нашей стране практически прекращено, единичные измерения их содержания в воздухе и почвах некоторых крупных промышленных центров России свидетельствуют о значительной загрязненности окружающей среды этими соединениями, практически не уменьшающейся со времени остановки предприятий по их производству. Кроме того, в России функционируют предприятия, в том числе и электротехнического профиля, использующие ПХБ в своем технологическом цикле.

ПХБ - высокотоксичные соединения, поражающие печень и почки. Эти соединения обладают свойством накапливаться в организме. Исследования влияния ПХБ на здоровье населения позволили определить основные классы заболеваний, характерных для людей, находящихся под их воздействием: врожденные аномалии, заболевания эндокринной и нервной системы, осложнение беременности и родов. Особую опасность ПХБ представляют для детей, что связано с особенностями детского организма, которому свойственно слабое развитие защитной системы, более сильная адсорбция загрязняющих веществ через кожу и пищеварительный тракт. В заболеваемости детского населения преобладают аномалии развития и новообразования. У подростков часто встречаются болезни нервной, костно-мышечной и эндокринной систем и органов чувств, новообразования, нарушения иммунного статуса. Механизмы действия ПХБ на организм человека сходны с механизмами действия диоксинов.

Установлено, что донные отложения, рыбы и водные беспозвоночные способны аккумулировать ПХБ в своих тканях, при этом коэффициент кумуляции достигает 70 000-900 000 (по сравнению с концентрацией в воде), коэффициент накопления в организме хищных птиц (кайра, орел), питающихся этими водными организмами составляет 108-109.

В воде рыбохозяйственных водоемов содержание ПХБ недопустимо. Для суммы ПХБ ПДК_в составляет 1 мкг/дм³, ПДК для морских водоемов - 0,01 мкг/дм³. ПДК_в для дихлорбифенила - 1 мкг/дм³; для трихлорбифенила - 1 мкг/дм³; для пентахлорбифенила - 1 мкг/дм³; для хлорнафталина - 10 мкг/дм³.

Диоксины

Диоксины - группа соединений, включающая полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ). Эти вещества образуются, как правило, одновременно в результате одних и тех же процессов и обладают одинаковым механизмом действия на организм человека и животных. Диоксины являются клеточными ядами и поражают все виды животных и большинство растений.

Диоксины - глобальные суперэкоотоксиканты, обладающие мощным мутагенным, иммунодепрессантным, канцерогенным, эмбриотоксическим действием. Диоксиновая опасность стоит в одном ряду с такими экологическими бедствиями, как радиоактивное загрязнение, разрушение озонового слоя, последствия парникового эффекта. Данное научных исследований по-

звоняют сделать вывод об опасности диоксинов не только для населения, непосредственно подвергнувшегося их воздействию, но и для будущих поколений.

Диоксины довольно инертны к воздействию природных факторов, а также слабо метаболизируются в организме. Особая опасность диоксинов заключается в том, что они чрезвычайно устойчивы к химическому и биологическому разложению, сохраняются в окружающей среде в течение десятков лет и беспрепятственно переносятся по пищевым цепям: водоросли - планктон - рыба - человек; почва - растения - травоядные животные - человек.

Поступление диоксинов в окружающую среду связано, в первую очередь, с техногенным воздействием на природу. Повышенное содержание этих соединений в окружающей среде свойственно в основном промышленно развитым странам. 90 % выбросов приходится на промышленные источники. Диоксины являются побочными продуктами химической, металлургической, электротехнической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности. Они образуются в промышленности при применении хлора и при любых высокотемпературных процессах, в том числе непромышленных (сжигание мусора, пластмасс, уничтожение разливов нефти сжиганием и др.).

Выбросы ПХДЦ и ПХДФ в атмосферу составляют от 560 до 1100 г/год. На долю мусоросжигательных установок приходится до 70 %, а на долю установок сжигания угля в металлургии до 25 % от общих выбросов промышленных источников.

При анализе структуры выбросов ПХДЦ и ПХДФ промышленные процессы, при которых образуются эти соединения, можно разделить на две категории:

- химические процессы, происходящие в жидкой фазе при температуре 250 °С;
- термические процессы, протекающие при температуре 800 °С.

Диоксины часто присутствуют в виде примесей во многих пестицидах, полученных на основе хлорированных фенолов и полихлорбензолов. Это обусловлено тем, что диоксины образуются в качестве побочных продуктов при производстве пестицидов. В ходе технологического процесса наряду с выходом основного малотоксичного препарата нередко образуется небольшое количество (10-100 мг/кг) примесей высокотоксичных соединений, в частности диоксинов. Повышенная температура (200 °С) и присутствие щелочных металлов способствуют более высокому выходу диоксинов при производстве 2,4,5-Т (хлорфеноксиуксусная кислота) и полихлорфенолов. Если же технологический процесс проходит при температуре 180 °С, то содержание примеси диоксинов резко снижается. Так, было установлено, что гербицид 2,4,5-Т, полученный по старым технологиям, содержал 27-35 мг/кг ТХДД, тогда как произведенный по новой технологии с соблюдением регламента синтеза этот же гербицид содержал не более 1 мг/кг ТХДД.

К значительному поступлению диоксинов в ОС приводят аварии на химических предприятиях, при работе которых возможно образование диок-

синов. Пожары или взрывы трансформаторов и конденсаторов, в которых в качестве диэлектрической жидкости используются смеси, содержащие ПХБ, приводят к образованию диоксинов в процессе пиролиза. Диоксины выделяются при горении древесины в результате лесных пожаров, сжигания отходов целлюлозно-бумажной промышленности. Индивидуальное печное отопление, особенно при использовании древесины, пропитанной хлорсодержащими консервантами, также может служить источником этих соединений. Печи и котельные, работающие на угле, способствуют образованию диоксинов в гораздо меньших концентрациях, но их широкое распространение делает их существенным источником поступления этих веществ в окружающую среду.

Еще одним источником диоксинов является транспорт, причем выбросы диоксинов с продуктами сгорания топлива увеличиваются при использовании этилированного бензина. Почва и вода придорожных канав на участках, примыкающих к автомагистралям и железнодорожному полотну, загрязняются диоксинами в концентрациях, во много раз превышающих фоновые.

На международном симпозиуме в Москве в 1996 г. было отмечено, что один из ПХДЦ - 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин (ТХДД) является самым токсичным из существующих синтетических химических соединений, действие которого сильнее цианидов, стрихнина и зарина. В результате воздействия этого вещества у людей развиваются злокачественные опухоли, незаживающие фурункулы, раздражение кожи, рождаются дети с физическими недостатками.

В организм диоксины поступают через пищеварительный тракт, легкие и кожу. Эти соединения могут передаваться детям вместе с грудным молоком, а также трансплацентарно - от матери к плоду. О тератогенном действии диоксина было впервые сообщено в 1969 г. по результатам исследований, проведенных в США сотрудниками Национального института рака. Установлено, что диоксины накапливаются в организме человека и животных, оказывая чрезвычайно продолжительное гормоноподобное влияние на развитие и функционирование многих его систем. Хроническое воздействие даже довольно низких доз способно вызвать ухудшение общего состояния здоровья, физической и умственной работоспособности, привести к снижению иммунитета, более тяжелому течению заболеваний, вызванных иными причинами. Особую опасность представляет способность диоксинов вызывать формирование отдаленных последствий воздействия, в том числе и возможных устойчивых генетических эффектов, сохраняющихся в течение многих лет.

Диоксиновый эквивалент - величина, используемая для характеристики токсичности смеси различных диоксинов, для которой предварительно определено содержание каждого действующего компонента, и полученная с использованием так называемых коэффициентов токсичности. Другими словами, токсичность сложной смеси диоксинов может быть выражена через токсичность 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина, взятого в эквивалентном по токсичности количестве.

Выборочные исследования, проведенные в республиках Башкортостан и Коми, в Архангельской, Волгоградской, Московской, Нижегородской, Самарской, Тульской и некоторых других областях, показали превышение допустимого уровня концентраций диоксинов в атмосферном воздухе, воде и почве. Особенно опасная ситуация сложилась в городах Чапаевске, Уфе, Волгограде, Новомосковске, Ярославле, Дзержинске, Серпухове, Новочебоксарске, Славгороде, Усолье-Сибирском (Иркутская область).

Исследования, проведенные на территории Архангельской области, показали, что эта область загрязнена диоксинами не менее чем центральные промышленные районы России. В реках вблизи целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК) токсичность донных отложений, приведенная, как и другие данные, к диоксидному эквиваленту, достигала 5 нг/кг; токсичность проб с иловых полей ЦБК - 10 нг/кг; токсичность почвы вблизи деревообрабатывающего комплекса - 76,7 нг/кг; токсичность ила очистных сооружений - 84 нг/кг.

Из материалов, помещаемых в ежегодных обзорах Росгидромета, следует, что сточные воды ряда химических производств до очистки содержат диоксины в количествах, почти в 50 раз превышающих ПДК, после очистки - в 2-3 раза. В 1996-99 гг. НПО «Тайфун» организовал исследования содержания ПХДД и ПХДФ в воде из водозаборов городов Ярославля и Рыбинска, а также в сточных водах и речной воде. Было обнаружено, что в 1998 г. содержание этих веществ в питьевой воде находилось на уровне 52-97 пг/дм³, в речной воде - 29-127 пг/дм³, в сточной воде - на уровне 223-374 пг/дм³ или 0,3-0,96, 0,14-0,68 и 17,63—36,3 пг/дм³ соответственно в диоксидном эквиваленте. Отмечено, что в 1996 г. в сточных водах ОАО «Лакокраска» (г. Ярославль) и г. Рыбинска содержание суммы ПХДД и ПХДФ находилось на уровне 2653,3 пг/дм³ и 181,1 пг/дм³ (или 473,1 и 7,69 пг/дм³ соответственно в диоксидном эквиваленте).

Растения плохо поглощают производные диоксина. А вот в тканях рыб после применения дефолианта «Orange» (смесь бутиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т в соотношении 1:1) обнаруживаются значительные концентрации этих соединений, что связано с высокой способностью диоксинов к проникновению в жировые ткани.

Из-за высокой гидрофобности и низкой растворимости содержание диоксинов в водных объектах зависит от наличия взвешенных и коллоидных частиц, на которых адсорбируются диоксины, обладающие высокой адгезионной способностью, что способствует их накоплению и миграции в воде.

В соответствии с ГН № 142-9/105 гигиенический норматив содержания ПХДД и ПХДФ в поверхностных и грунтовых водах составляет 20 пг/дм³ ($2 \cdot 10^{-8}$ мг/дм³).

Пестициды

К пестицидам относят химические вещества, применяемые для борьбы с различными вредителями растений. В зависимости от назначения пестициды можно разделить на следующие группы:

- зооциды - средства для борьбы с вредителями-животными: инсектициды (с насекомыми), родентициды (с грызунами), моллюскоциды (с моллюсками), нематоциды (с нематодами), лаврициды (с личинками насекомых), афициды (с растительными вшами), акарициды (с клещами), овициды (для уничтожения яиц насекомых и клещей);

- фунгициды и фунгистатики - средства для борьбы с грибами и их спорами, бактериями и вирусами, т. е. средства для борьбы с болезнями растений;

- гербициды - средства для уничтожения сорняков;

регуляторы роста - средства, которые стимулируют или задерживают жизненные процессы в растении: дефолианты (для удаления листьев растений), десиканты (для предуборочного подсушивания растений), дефлоранты (для удаления избыточного количества цветков);

- аттрактанты - средства для привлечения насекомых;

- репелленты - средства для отпугивания насекомых.

В эту группу веществ обычно включают и антисептики, применяемые для предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами, средства для предпосевной обработки семян (протравители семян) и др.

В странах с развитым сельским хозяйством гербициды составляют около 65 % от общего объема средств защиты растений, инсектициды - около 10 и фунгициды - 20 %. Пестициды применяются в различных формах: пыль и порошки (дусты или смачивающиеся порошки), гранулы и капсулы, растворы в воде и органических растворителях, суспензии или эмульсии (в том числе с использованием минеральных масел и каменноугольных смол), аэрозоли, пены, газы, пары, пасты и т. д.

Пестициды являются наиболее распространенными токсичными загрязняющими веществами. Обладая высокой биологической активностью, они оказывают многообразное воздействие на биосферу, выражающееся в нарушении взаимосвязей в естественных экосистемах, возникновении новых, резистентных к пестицидам форм, проявлении генетических нарушений. Накапливаясь в звеньях трофической цепи, пестициды представляют реальную угрозу для высших уровней экосистемы, в том числе и для человека. Все это обуславливает необходимость наблюдений за их содержанием в объектах природной среды и соответствующее нормирование.

Химические средства защиты растений относятся к различным классам химических соединений: углеводороды и их галогенопроизводные; нитросоединения, амины и соли четвертичных аммониевых оснований; спирты, фенолы, простые и сложные эфиры, карбонильные соединения и различные производные карбоновых кислот; производные карбаминовой, тио- и дитио-

карбаминовых кислот; производные мочевины и тиомочевины; серосодержащие соединения; производные гидразина и азосоединения; фосфорорганические соединения; гетероциклические соединения с одним, двумя, тремя и более гетероатомами в цикле; неорганические соединения и др.

Некоторые пестициды могут действовать на вредные организмы только при непосредственном контакте (контактные пестициды). Для проявления действия такой препарат обязательно должен войти в непосредственное соприкосновение с объектом воздействия. Контактные гербициды должны, например, иметь контакт со всеми частями уничтожаемого растения, в противном случае возможно отрастание сорных растений. Контактные инсектициды в большинстве случаев проявляют свое действие при соприкосновении с любой частью тела насекомого. Системные пестициды способны передвигаться по сосудистой системе растения и в ряде случаев по сосудистой системе животного. Они часто оказываются более эффективными, чем препараты контактного действия. Механизм действия системных фунгицидов в большинстве случаев существенно отличается от такового для инсектицидов. Если инсектициды поражают сосущих членистоногих в результате попадания яда в организм вредителя, то фунгициды в основном способствуют повышению устойчивости растения к данному виду заболевания.

Важными критериями экологической безопасности пестицидов являются их относительная нестойкость в объектах природной среды (в почве менее полугода, в воде - менее 1 месяца) и слабая степень накопления в гидробионтах - коэффициент бионакопления (БФ) менее 700.

Наибольшей способностью накапливаться в гидробионтах обладают хлорорганические пестициды, у которых БФ достигает 10 000-100 000. Хлорорганические пестициды представляют собой хлорпроизводные многоядерных углеводородов (ДДТ), циклопарафинов (гексахлорциклогексан), соединения диенового ряда (гептахлор), алифатических карбоновых кислот (пропанид) и др.

Применение таких пестицидов, как альдрин, гептахлор и его эпоксипроизводное, ДДТ, дильдрин, мирекс, пентахлорнитро-бензол, полихлоркамфен (токсафен), полихлорпинен, эндрин, запрещено в России, США и Западной Европе. В последние годы значительно сокращено применение гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гексахлорбензола (ГХБ), пентахлорфенола и др. Хлорорганические инсектициды обладают значительно большей токсичностью для рыб по сравнению с фосфорорганическими соединениями и производными карбаминовых кислот.

Важнейшей отличительной чертой большинства хлорорганических соединений является их стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды (температура, солнечная радиация, влага и др.). См. также раздел «Стойкие органические загрязняющие вещества».

Гораздо меньшую опасность для окружающей среды представляют фосфорорганические пестициды, к которым относятся сложные эфиры: фосфорной кислоты - диметилдихлорвинилфосфат (ДЦВФ); тиофосфорной - ме-

тафос, метилнитрофос; дитиофосфорной - карбофос, рогор; фосфоновой - хлорофос. Преимуществом фосфорорганических пестицидов является их относительно малая химическая и биологическая устойчивость. Большая часть их разлагается в растениях, почве, воде в течение одного месяца, но отдельные инсектициды и акарициды внутрирастительного действия (рогор, сейфос и др.) могут сохраняться в течение года.

Пестициды используются главным образом в виде аэрозолей различных типов при опрыскивании и опылинии, обработке туманами и дымами различной дисперсности. В связи с особенностями технологии применения пестицидов при опрыскивании или опылинии эти соединения первоначально попадают в воздух и лишь затем достигают целевых объектов обработки - растений, деревьев, почвы и др. В результате этого происходит образование воздушных масс, содержащих пестициды, и их распространение за пределы обрабатываемых участков, которое в значительной степени зависит от способа применения. Кроме этого, источниками загрязнения природной среды могут являться склады агрохимикатов, агрохимкомплексы, пункты подготовки рабочих растворов пестицидов, взлетно-посадочные полосы сельскохозяйственной авиации.

В зависимости от дальности распространения атмосферного воздуха, загрязненного пестицидами, и с учетом производственной специфики и мощности объекта химизации (склад, растворный узел и др.) предлагается устанавливать в их окружении санитарно-защитную зону от 300 до 500 м.

Пестициды не остаются в местах их применения - под действием различных факторов переноса пестициды передвигаются в вертикальном и горизонтальном профилях почвы, попадая в поверхностные и подземные воды; при улетучивании и испарении они попадают в атмосферный воздух. Основными источниками поступления пестицидов с водосборной территории в водные объекты являются поверхностные стоки, сформированные в период таяния снега и ливневых дождей, а также во время полива, а кроме того, эродированные частицы почвы и инфильтрационные воды.

На вынос пестицидов из почвы существенное влияние оказывают физико-химические свойства, дозы, формы и способы применения пестицидов, а также параметры, характеризующие геосистемы в целом (степень расчлененности и дренированности территории, величина поверхностного и фунтового стока, соотношение осадков и испарения), и свойства собственно почв, определяющие их водный режим (гранулометрический состав, водопроницаемость, наличие мерзлоты). Физико-химические свойства почв под лесной растительностью существенно отличаются от окружающих их пахотных почв, особенно эродированных, что также отражается на выносе загрязняющих веществ.

Для большинства пестицидов наибольшие их концентрации обнаруживаются в стоках, образованных первыми после применения пестицида сильными дождями или интенсивным «дождеванием» при искусственном орошении. Однако наибольшее количество пестицидов попадает в поверхностные

воды и в том числе поливные, при авиационной обработке территории - средняя концентрация пестицида в реке после авиационной обработки может составлять до 100 мкг/дм³, после наземной обработки - не более 23-25 мкг/дм³. Пестициды, применяемые в форме смачивающегося порошка, в зависимости от длительности и интенсивности дождя или уклонов водосбора могут вымываться в значительно больших количествах (до 5 % от содержания в почве) по сравнению с пестицидами, применяемыми в виде водного раствора или масляной эмульсии (0,5-1,4 %).

Поступление пестицидов в подземные воды может происходить в результате авиаобработок и с дождевыми или поливными водами, при отборе воды загрязненными пестицидами устройствами, при выливании или высыпании пестицидов на почву рядом с колодцами, а также в результате миграции пестицидов через почву с инфильтрационными водами.

В период с 1975 по 1995 гг. в СССР пестициды производились в объеме, превышающем экономическую или хозяйственную необходимость, без учета особенностей детоксикации этих химических веществ в ландшафтах. Практика составления заявки на получение пестицидов за год до их применения приводила к тому, что заказанный ассортимент и объем не соответствовали прогнозу вредоносности вредителей и сорняков. В результате этого в ряде регионов эти средства не были востребованы к применению и пришли в негодность от длительного хранения.

В настоящее время на территории России выявлено более 24 тыс. т устаревших пестицидов, многие из которых являются стойкими, высоко токсичными соединениями и хранятся с нарушением действующих правил. Обнаруженные значительные количества пестицидов в почве на расстоянии 50-150 м от склада хранения или от края полигона захоронения пестицидов в период весеннего половодья или ливневых дождей являются источником загрязнения поверхностных вод, а также подземных вод в случае выраженной миграционной способности пестицидов и слабой сорбционной способности почвы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как сказывается содержание нефтепродуктов в поверхностных водах?
2. В чем выражается отрицательное воздействие бензола на очистных сооружениях промышленных предприятий?
3. Чему равна ПДК фенола в поверхностных водах?
4. Какое воздействие оказывает метанол на здоровье человека?
5. Какие процессы влияют на образование органических кислот в водоемах?
6. Как органические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая) влияют на качество воды?

7. Чему равна предельно-допустимая концентрация метилмеркаптана в воде? С какими стоками он поступает в природные воды?
8. Какова отрицательная роль СПАВ для водоемов?
9. Какие источники поступления бифенилов в водные объекты известны?
10. Какие заболевания вызывают бифенилы?
11. Какова роль диоксинов в загрязнении окружающей среды?
12. Какой гигиенический норматив существует для диоксинов ПХДД и ПХДФ в поверхностных и грунтовых водах?
13. Какое количество пестицидов способно накапливаться в гидробионтах?
14. Какие существуют источники попадания пестицидов в водные объекты и какую опасность несут пестициды?

ГЛАВА 6. КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

6.1. ОРГАНИЗАЦИЯ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА ЗАГРЯЗНЕНИЕМ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Необходимость организации контроля загрязнения атмосферного воздуха в зоне интенсивного антропогенного воздействия определяется предварительными экспериментальными (в течение 1-2 лет) и теоретическими исследованиями с использованием методов математического и физического моделирования. Такой подход позволяет оценить степень загрязнения той или иной примесью атмосферного воздуха в городе или любом другом населенном пункте, где имеются стационарные и передвижные источники выбросов вредных веществ.

Для получения репрезентативной информации о пространственной и временной изменчивости загрязнения воздуха нужно предварительно провести обследование метеорологических условий и характера пространственной и временной изменчивости загрязнения воздуха с помощью передвижных средств. Для этого чаще всего используют передвижную лабораторию, производящую отбор, а иногда и анализ проб воздуха во время остановок (рис. 10). Такой метод обследования называется рекогносцировочным. Он находит достаточно широкое применение за рубежом.



Рис. 10. Мобильная лаборатория для мониторинга атмосферы

На карту-схему города (населенного пункта, района) наносится регулярная сетка с шагом 0,1; 0,5 или 1,0 км. На местности по специально разработанной программе случайного отбора проб отбираются и анализируются пробы в точках, совпадающих с узлами сетки, наложенной на карту-схему (рис. 11). Для получения статистически достоверных средних значе-

ний измеренных концентраций проводится анализ комбинаций точек на сетке, объединенных в квадраты, например, площадью (2-4) км², с учетом направлений ветра.



Рис. 11. Нанесение точек обследования на территории на карту-схему

Такой метод позволяет выявить как границы промышленных комплексов и узлов, так и зоны их влияния. При этом обеспечивается возможность сравнения полученных результатов с расчетными данными математических моделей. Использование методов моделирования в этих работах является обязательным.

Правила организации наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы в городах и населенных пунктах установлены в ГОСТ 17.2.3.01-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов». Наблюдения за уровнем загрязнения атмосферы осуществляют на постах. Постом наблюдения является выбранное место (точка местности), на котором размещают павильон или автомобиль, оборудованные соответствующими приборами.

Устанавливаются посты наблюдений трех категорий:

- стационарные;
- маршрутные;
- передвижные (подфакельные).

Стационарный пост служит для обеспечения непрерывной регистрации содержания загрязняющих веществ или регулярного отбора проб воздуха для последующего анализа.

Маршрутный пост предназначен для регулярного отбора проб воздуха, когда невозможно или нецелесообразно установить стационарный пост или необходимо более детально изучить состояние загрязнения воздуха в отдельных районах.

Передвижной (подфакельный) пост занимается отбором проб под дымовым (газовым) факелом с целью выявления зоны влияния данного источника промышленных выбросов (рис.12).

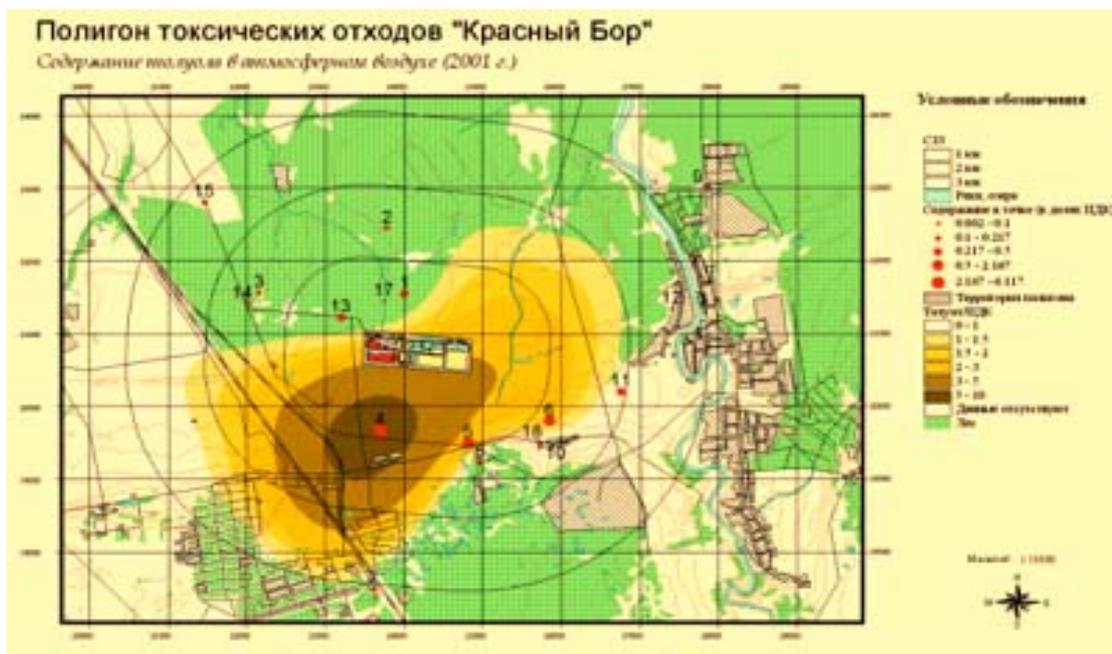


Рис. 12. Пространственная характеристика распространения толуола на территории ПТО по результатам подфакельных измерений

При размещении постов наблюдений предпочтение отдается районам жилой застройки с наибольшей плотностью населения, где возможны случаи превышения установленных пороговых значений гигиенических показателей ПДК. Наблюдения должны проводиться за всеми примесями, уровни которых превышают ПДК.

Помимо наблюдений в городах, ведутся наблюдения за пределами урбанизированных территорий, в том числе и в заповедниках, которые позволяют оценить фоновое загрязнение, возникающее в результате переноса поллютантов атмосферными потоками, а по отдельным станциям - естественное фоновое содержание веществ в атмосфере.

На рис. 13 представлены зоны загрязнения атмосферного воздуха вокруг промышленного узла.

Регулярные наблюдения на стационарных постах проводятся по одной из четырех *программ наблюдений*:

- *полной (П)* - предназначенной для получения информации о разовых и среднесуточных концентрациях, наблюдения выполняются непрерывно (автоматическими устройствами) или дискретно не менее четырех раз при обязательном отборе в 1, 7, 13, 19 ч;

- *неполной (НП)* - с целью получения информации о разовых концентрациях ежедневно в 7, 13, 19 ч;

- *сокращенной (СС)* - для получения сведений только о разовых кон-

центрациях ежедневно в 7 и 13 ч;

• **суточной (С)** - для получения информации о среднесуточной концентрации, проводится путем непрерывного суточного отбора проб и не позволяет получать разовые значения концентраций.

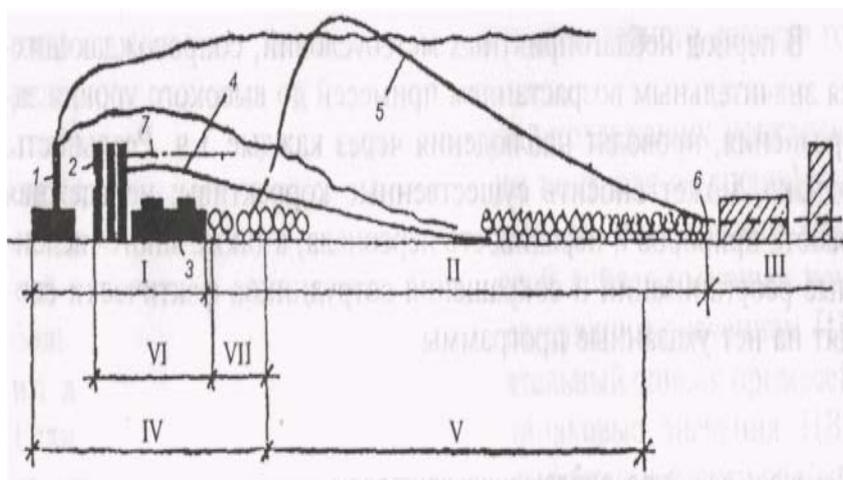


Рис. 13. Зоны загрязнения атмосферного воздуха вокруг промышленного узла: в санитарно-защитной зоне: I - промышленная площадка; II - санитарно-защитная зона; III - жилой район; IV - зона переброса факела загрязненного воздуха из высоких источников; V - зона наибольшего загрязнения от выбросов через высокие трубы; VI - зона загрязнения от низких, затененных источников; VII - наиболее благоприятный участок для застройки; 1 - высокие выбросы (трубы); 2 - открыто расположенное технологическое оборудование; 3 - низкие затененные выбросы; 4 - максимальные концентрации вредных веществ от низких выбросов; 5 - максимальные концентрации вредных веществ от высоких выбросов; 6 - ПДК населенных мест; 7- ПДК для промплощадки, которую рекомендуется принимать $0,3 \text{ ПДК}_{\text{р.з.}}$.

Одновременно с отбором проб воздуха определяют следующие метеорологические параметры:

- направление и скорость ветра;
- температуру воздуха;
- состояние погоды и подстилающей поверхности.

В период неблагоприятных метеоусловий, сопровождающихся значительным возрастанием примесей до высокого уровня загрязнения, проводят наблюдения через каждые 3 ч. Реальность, однако, может вносить существенные коррективы: ненадежная работа приборов и нерадивость персонала, а также многочисленные реорганизации и сокращения сотрудников фактически сводят на нет указанные программы.

6.2. ПЕРЕЧЕНЬ ВЕЩЕСТВ, ПОДЛЕЖАЩИХ КОНТРОЛЮ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ АТМОСФЕРЫ

Обязательно измеряют основные, наиболее часто встречающиеся загрязняющие воздух вещества: *пыль, диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота*.

Выбор других веществ, требующих контроля, определяется спецификой производства и выбросов в данной местности, частотой превышения ПДК на основе сведений о составе и характере выбросов от источников загрязнения и метеорологических условиях рассеивания примесей. Определяются вещества, которые выбрасываются предприятиями города, и оценивается возможность превышения ПДК этих веществ. Принцип выбора вредных веществ и составления списка приоритетных веществ основан на использовании параметра потребления воздуха (ПВ):

реального

(14)

и требуемого

(15)

где M_i - суммарное количество выбросов i -й примеси от всех источников;
 q_i - концентрация, установленная по данным расчетов или наблюдений.

Если $ПВ_{Ti} > ПВ_i$ то ожидаемая концентрация примеси в воздухе может быть равна ПДК или превысить ее. Следовательно, данная примесь должна контролироваться. Перечень веществ для организации наблюдений устанавливается сравнением ПВ с $ПВ_T$ для средних ($ПВ_{CC}$) и максимальных ($ПВ_{MP}$) концентраций примесей.

Для выявления необходимости наблюдений за i -й примесью с использованием $ПВ_{CC}$ предлагается графический метод - рассматривается семейство линий по заданным значениями потенциала загрязнения атмосферы (ПЗА) и характерного размера города (L).

После выбора основных примесей, подлежащих контролю, определяется очередность организации контроля за специфическими примесями, выбрасываемыми разными источниками. Первой в список контролируемых

примесей войдет имеющая наибольшее значение $PВ_T$, второй - со следующим значением $PВ_T$ и т. д. Так составляют первый предварительный список примесей. Если несколько примесей имеют одинаковые значения $PВ_T$, то сначала записывается та, которая относится к классу опасности 1, затем 2, 3 и 4.

На основании установленного перечня веществ в каждом городе определяют вещества для организации наблюдений на постах. На опорных стационарных постах организуются наблюдения за содержанием основных ЗВ:

- пыли;
- диоксида серы;
- оксида углерода;
- оксида и диоксида азота;
- специфическими веществами, которые характерны для промышленных выбросов предприятий данного города.

Кроме веществ, приоритет которых установлен по изложенной методике, в **обязательный перечень контролируемых веществ** в городе включают:

- **растворимые сульфаты** - в городах с населением более 100 тыс. чел.;
- **формальдегид и соединения свинца** - в городах с населением более 500 тыс. чел.;
- **металлы** - в городах с предприятиями черной и цветной металлургии;
- **бенз(а)пирен** - в городах с населением более 100 тыс. чел. и в населенных пунктах с крупными источниками выбросов;
- **пестициды** - в городах, расположенных вблизи крупных сельскохозяйственных территорий, на которых используются пестициды.

Выбросы перечисленных веществ трудно точно установить, и их приоритет не может быть определен по изложенной методике.

Перечень вредных веществ, подлежащих контролю, пересматривается при изменении данных инвентаризации промышленных выбросов, появлении новых источников выбросов, но не реже одного раза в три года.

Расширение перечня контролируемых веществ осуществляется после предварительных наблюдений, направленных на ориентировочную оценку состояния загрязнения. Такие наблюдения могут проводиться на стационарных, маршрутных постах или при эпизодических обследованиях.

6.3. СТАЦИОНАРНЫЕ И ПЕРЕДВИЖНЫЕ ПОСТЫ НАБЛЮДЕНИЯ ЗА КАЧЕСТВОМ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Стационарный пост наблюдений - это специально оборудованный павильон, в котором размещена аппаратура, необходимая для регистрации концентраций загрязняющих веществ и метеорологических параметров по установленной программе. В числе стационарных постов выделяются опорные стационарные посты, которые предназначены для выявления долговременных изменений содержания основных или наиболее распространенных загрязняющих веществ. Место для установки стационарного поста выбирается, как правило, с учетом метеорологических условий формирования уровней загрязнения атмосферного воздуха. При этом заранее определяется круг задач: оценка средней месячной, сезонной, годовой и максимальной разовой концентраций, вероятности возникновения концентраций, превышающих ПДК, и др.

Перед установкой поста следует проанализировать:

- расчетные поля концентраций по всем ингредиентам от совокупности выбросов всех стационарных и передвижных источников;
- особенности застройки и рельефа местности: перспективы развития жилой застройки и расширения предприятий промышленности, энергетики, коммунального хозяйства;
- транспорта и других отраслей городского хозяйства;
- функциональные особенности выбранной зоны;
- плотность населения;
- метеорологические условия данной местности и др.

Пост должен находиться вне аэродинамической тени зданий и зоны зеленых насаждений, его территория должна хорошо проветриваться, не подвергаться влиянию близкорасположенных низких источников (стоянок автомашин, мелких предприятий с низкими выбросами т. п.). Количество стационарных постов в каком-либо городе (населенном пункте) определяется численностью населения, рельефом местности, особенностями промышленности, функциональной структурой (жилая, промышленная, зеленая зона и т. д.), пространственной и временной изменчивостью полей концентраций вредных веществ.

Для населенных пунктов со сложным рельефом и большим числом источников рекомендуется устанавливать один пост на каждые (5-10) км². Чтобы информация о загрязнении воздуха учитывала особенности города, рекомендуется ставить посты наблюдений в различных функциональных зонах - жилой, промышленной и зоны отдыха. В городах с большой интенсивностью движения автотранспорта посты устанавливают также и вблизи автомагистралей.

Для обеспечения оптимальных условий проведения стационарных наблюдений отечественная промышленность выпускает стандартные павильоны-посты наблюдений или комплектные лаборатории типа ПОСТ.

Стационарный пост наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха «ПОСТ-1» - утепленный, обитый дюралевыми ячейками павильон (рис.14), в котором установлены комплекты приборов и оборудования для отбора проб воздуха, проведения метеорологических измерений: скорости и направления ветра, температуры, влажности (рис.15). Практически все стационарные пункты контроля загрязнения оборудованы комплектными лабораториями ПОСТ-1. Их оборудование включает: автоматические газоанализаторы ГМК-3 (на оксид углерода) и ГКП-1 (на диоксид серы), системы для проведения отбора проб и метеорологических наблюдений, мачту для установки датчика ветра, систему электроснабжения и освещения.

Выпускаются и устанавливаются более новые модификации лаборатории - ПОСТ-2 и ПОСТ-2а, которые отличаются более высокой производительностью отбора проб и степенью автоматизации.



Рис. 14. Стационарный пост наблюдения за загрязнением атмосферы



Рис. 15. Оборудования для наблюдения за загрязнением атмосферы

Стационарный пост наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха «ПОСТ-2» предназначен для отбора проб атмосферного воздуха на газовые примеси и взвешенные вещества для дальнейшего анализа в химической лаборатории; для измерения метеорологических параметров атмосферы - скорости и направления ветра, температуры и относительной влажности воздуха, атмосферного давления. Отличается от «ПОСТ-1» наличием дополнительного оборудования: автоматического воздухоотборника «Компонент» и электроасpirатора ЭА-2С. Для измерения метеорологических элементов в лаборатории используют автоматический метеокомплекс.

Станция автоматического контроля воздуха МР-16 предназначена для измерения разовых концентраций ЗВ в атмосфере, контроля основных метеорологических параметров, передачи полученных данных в центр сбора и обработки информации. Станция позволяет проводить непрерывное автоматическое измерение концентраций ЗВ: CO, SO₂, NO₂, NO_x, NH₃, H₂S, Cl₂. В случаях превышения ПДК передача информации в центр происходит в инициативном порядке. Пробоотборный зонд с газовой магистралью осуществляет отбор проб по пяти независимым каналам, контроль и автоматическое управление подогревом пробы.

Маршрутный пост наблюдений - место на определенном маршруте в городе. Он предназначен для регулярного отбора проб воздуха в фиксированной точке местности при наблюдениях, которые проводятся с помощью передвижной аппаратуры. Маршрутные наблюдения осуществляются на маршрутных постах с помощью автолабораторий. Такая передвижная лаборатория имеет производительность около 5000 отборов проб в год, в день

можно произвести отбор 8-10 проб воздуха. Порядок объезда маршрутных постов ежемесячно меняется таким образом, чтобы отбор проб воздуха на каждом пункте проводился в разное время суток. Например, в первый месяц машина объезжает посты в порядке возрастания номеров, во втором - в порядке их убывания, а в третий - с середины маршрута к концу и от начала к середине и т. д.

Передвижная лаборатория «АТМОСФЕРА-2» предназначена для осуществления контроля за загрязнением воздуха, измерения метеорологических параметров: атмосферного давления, скорости и направления ветра, температуры и относительной влажности воздуха, а также экспрессной оценки загрязнения воды и почвы. Оборудование лаборатории смонтировано на кузове автофургона. В ней используются полуавтоматические переносные приборы-индикаторы, предназначенные для полуколичественного определения содержания SO_2 , H_2S , Cl_2 и O_3 в атмосферном воздухе, а также газоанализаторы серии «Элан» для количественного определения CO , SO_2 , NO_2 , O_2 , H_2S , NO , NH_3 , Cl_2 .

Передвижной (подфакельный) пост предназначен для отбора проб под дымовым (газовым) факелом с целью выявления зоны влияния данного источника. Подфакельные наблюдения за специфическими загрязняющими веществами, характерными для выбросов данного предприятия, осуществляются по специально разрабатываемым программам и маршрутам.

Места отбора проб при таких наблюдениях выбирают на разных расстояниях от источника загрязнения с учетом закономерностей распространения загрязняющих веществ в атмосфере. Отбор проб воздуха производится последовательно по направлению ветра на расстояниях 0,2-0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15 и 20 км от стационарного источника выброса, а также с наветренной стороны источника.

Наблюдения под факелом проводятся за типичными для данного предприятия ингредиентами с учетом объема выбросов и их токсичности. В зоне максимального загрязнения (по данным расчетов и экспериментальных замеров) отбирается не менее 60 проб воздуха, а в других зонах минимум должен быть не меньше 25. Отбор проб воздуха при проведении подфакельных наблюдений производится на высоте 1,5 м от поверхности земли в течение 20-30 мин не менее чем в трех точках одновременно. В течение рабочего дня под факелом можно отобрать пробы последовательно в 5-8 точках.

В ряде крупных городов России функционируют *системы автоматизированного наблюдения и контроля окружающей среды (атмосфера городов) - АНКОС(АГ)*. Основная задача таких систем - наблюдение за степенью загрязнения атмосферного воздуха и выдача рекомендаций по изменению режима работы предприятий и транспорта в периоды наибольшего загрязнения и при неблагоприятных метеорологических условиях. Система позволяет непрерывно получать информацию о концентрации ЗВ и метеороло-

гических параметрах в населенных пунктах или около крупных промышленных предприятий.

В состав АНКОС(АГ) входят следующие технические средства:

- павильон (металлический каркас размером 2300*4700*7600 мм;
- мачтовое устройство с комплектом метеодатчиков для измерения скорости и направления ветра, температуры и влажности;
- устройства отопления, вентиляции, освещения, кондиционирования и пожаротушения;
- газоанализаторы CO_2 , SO_2 , N_xO_y , суммы углеводородов (без метана);
- устройство сбора и обработки информации на базе микро ЭВМ.

Системы АНКОС(АГ) и Центра обработки информации обеспечивают:

- систематическое измерение заданных параметров воздуха;
- автоматический сбор информации со станций;
- оперативную оценку ситуации по известным значениям ПДК;
- краткосрочный прогноз уровней загрязнения контролируемых ЗВ;
- обработку и выдачу информации.

В Москве в 2001 г. было создано ГУП «Мосэкомониторинг» в рамках создания Единой системы экологического мониторинга Москвы. Автоматические стационарные станции контроля загрязнения атмосферного воздуха в автоматическом режиме измеряют концентрации CO , NO_2 , NO_x , суммарных углеводородов; на станциях, оснащенных дополнительным оборудованием, контролируется содержание O_3 , пыли, SO_2 , NH_3 , ароматических и алифатических углеводородов (рис. 16).

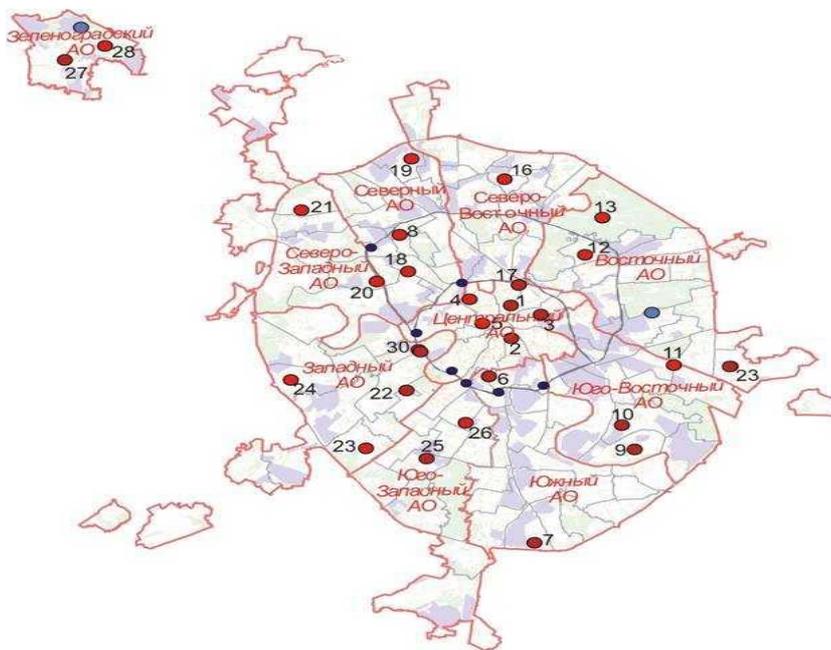


Рис. 16. Схема размещения автоматических станций контроля загрязнения атмосферного воздуха в Москве

Региональные проблемы и загрязнение атмосферы

Региональные проблемы, связанные с составом атмосферного воздуха, необходимо рассматривать без отрыва от особенностей человеческой деятельности и особенностей природных условий.

Несмотря на различия климата, метеорологических, природных и ландшафтных условий существует много общего в составе и в закономерностях атмосферных процессов в урбанизированных регионах. Именно это позволяет обсуждать проблему с детерминистических позиций и осуществлять мониторинг, который, как говорилось выше, состоит из трех этапов: наблюдения, оценки и прогноза состояния атмосферы городов, пригородных регионов и переходных зон между местами активной человеческой деятельности и местами ее полного отсутствия.

Одним из основных по массе ЗВ является углекислый газ CO_2 . Вместе с кислородом это один из биогенов атмосферы, который в основном контролируется биотой. В XX в. наблюдался рост концентрации CO_2 , которая с начала века увеличилась почти на 25 %, а за последние 40 лет - на 13 %.

Вклад России в выбросы углерода в атмосферу весьма велик и составляет около 800 млн. т/год, т. е. несколько менее 13 % общего количества выбрасываемого в атмосферу углерода. Одной из причин увеличения концентрации CO_2 является вырубка лесов — около 50 млн. т/год, другая причина - потери гумуса на пашне - около 80 млн. т/год. На осушенных территориях идет «сгорание торфа» за счет деятельности грибов и микроорганизмов (площадь осушения составляет 6,2 млн. га), однако ежегодный выброс углерода оценить трудно. Также трудно оценить выбросы диоксида углерода в результате его частичного высвобождения из холодных ловушек заболоченных территорий России, но величина может достигать сотен миллионов т/год.

Процессы, идущие на заболоченных и переувлажненных территориях Севера России, способствуют и выбросам другого парникового газа - метана, так как в результате антропогенного воздействия нарушается деятельность бактериального «метанового фильтра» в увлажненных грунтах. Другим источником метана служат утечки газов из нефтяных и газовых скважин, главным образом, в Западной Сибири.

Парниковым газом (группой газов) являются хлорфторуглероды - газы чисто антропогенного происхождения. Диоксид углерода, метан и хлорфторуглероды обеспечивают соответственно 49, 19 и 14 % возможного парникового эффекта.

На территории России насчитывается 99 городов с неблагоприятной экологической обстановкой, 56 из них находятся в Европейской части России, 28 - в Сибири и на Дальнем Востоке, 15 - в Уральском регионе (табл. 24).

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу в 1989 г. на одного жителя России, кг/год

| Твердые вещества | Сернистый ангидрид | Оксиды азота | Углеводороды | Оксид углерода | Всего |
|------------------|--------------------|--------------|--------------|----------------|-------|
| 52 | 67 | 19 | 44 | 56 | 238 |

Основными источниками воздушного загрязнения на территории России служат предприятия металлургического комплекса, дающие 27,3 % загрязнения, энергетического комплекса - 21,1, нефтегазопромышленного и нефтехимического комплекса - 19,8 % (в сумме дают более $\frac{2}{3}$ загрязнения атмосферы).

Потоки воздуха разносят поллютанты далеко за пределы городов и промышленных зон, в результате чего ЗВ обнаруживаются на территории России практически повсеместно. Региональные особенности фонового загрязнения территории России соответствуют распределению населения и промышленности. Наибольшее фоновое загрязнение характерно для Европейской части, где по таким показателям, как SO_2 и 3,4-бенз(а)пирен, оно близко к западноевропейскому и приближается к ПДК_{СС}, а по концентрации свинца даже несколько выше. В Сибири и на Дальнем Востоке фоновое загрязнение атмосферы по тем же показателям, как правило, на порядок ниже.

На основной части территории России не отмечается значительного распространения кислых осадков (рН талых вод обычно составляет 5,5-6,0). Кислые осадки выпадают в основном на северо-западе Европейской части России - в Карелии и на Кольском полуострове.

Существенную роль в формировании фонового загрязнения играет трансграничный перенос. Западный перенос обеспечивает поступление на территорию России атмосферных поллютантов из Западной и Восточной Европы, Прибалтийского региона, Украины и Белоруссии. Так, западный перенос SO_2 в Россию в шесть раз больше того, что уходит из России через западную границу. Кроме стационарных источников, свой вклад в загрязнение атмосферы вносит и автотранспорт.

Характеризуя в целом состояние загрязнения атмосферы на территории России, следует подчеркнуть, что в наиболее населенных регионах страны уровень фонового загрязнения атмосферы мало отличается от уровня фонового загрязнения в Западной Европе и США. В особенно сложных условиях живет городское население. Примерно 75 млн. городских жителей, что составляет более половины населения страны, испытывают сильное воздействие загрязненного воздуха.

Атмосфера городов и промышленных районов

По данным моделирования (для США), в город с населением 1 млн. человек ежедневно поступает 732 тыс. т вещества (вода, пища, топливо). На выходе за каждые сутки образуется около 503 тыс. т вещества. Из них 500 тыс. т приходится на сточные воды, 2 тыс. т - твердые отходы и 1 тыс. т - газообразные и пылевые загрязняющие вещества. Масса последних распределена условно следующим образом: твердые частицы - 150 т, диоксид серы - 150 т, оксиды азота - 100 т, углеводороды - 100 т, оксид углерода - 450 т.

Для модели города с разнообразными видами промышленности, выбрасывающей ежегодно в атмосферу большой комплекс твердых и газообразных отходов, данные приведены в табл. 25.

Плотность выброса пыли с 1 км² площади такого города (в модели площадь равна 300 км²) составляет 500 т/год, причем максимум поступления в атмосферу загрязняющих веществ отмечается в зимние месяцы, когда на полную мощность работают ТЭЦ и котельные.

На распределение всей этой массы оказывают влияние следующие факторы:

- размещение промышленных предприятий в городе;
- особенности выброса загрязняющих веществ (высота труб, технология производства, способ утилизации и пр.);
- роза ветров;
- режим атмосферных осадков;
- размер находящихся в атмосфере частиц и их взаимодействие с поверхностью.

Таблица 25

Выбросы в атмосферу городом с населением 1 млн. человек

| Ингредиент выбросов | Количество, тыс.т/год |
|------------------------------|-----------------------|
| Вода (пар, аэрозоль) | 10 800 |
| Углекислый газ | 1200 |
| Сернистый ангидрид | 240 |
| Оксид углерода | 240 |
| Углеводороды | 108 |
| Пыль | 80 |
| Оксиды азота | 60 |
| Хлораэрозоли соляной кислоты | 5 |
| Сероводород | 5 |
| Аммиак | 1,4 |
| Фториды (по фтору) | 1,2 |

| | |
|--------------------------|------|
| Сероуглерод | 1,0 |
| Цианистый водород | 0,3 |
| Соединения свинца | 0,05 |
| Никель (в составе пыли) | 0,04 |
| Мышьяк | 0,03 |
| Уран (в составе пыли) | 0,02 |
| Кобальт (в составе пыли) | 0,02 |
| Ртуть | 0,01 |

Атмосферные частицы классифицируют по размерам следующим образом:

1) крупные частицы (средний диаметр 20 мкм) сосредоточены в нижнем слое тропосферы (до 3000 м), осаждаются под действием силы тяжести, но могут переноситься ветром на большие расстояния;

2) полутонкая пыль (диаметр 0,1-5 мкм) осаждается с трудом или не осаждается вовсе. Частицы размером меньше 1 мкм служат ядрами конденсации водяного пара. Для частиц диаметром менее 0,1 мкм из-за броуновского движения осаждение в обычных условиях невозможно (эти частицы называют аэрозолем);

3) тонкая (микроскопическая) неосаждающаяся пыль (диаметр менее 0,001 мкм) - это так называемые частицы Айткена.

Большинство атмосферных частиц, удерживающихся в воздухе в течение длительного времени, имеет диаметр 0,1-5 мкм. Тонкая и частично полутонкая пыль не осаждается в местах выброса при сухой атмосфере и может, поэтому попасть в потоки региональных и глобальных ЗВ. Однако во влажной атмосфере частицы вымываются осадками и могут оказаться на земной поверхности вблизи мест выброса. Газообразные ЗВ также в значительной мере вымываются из атмосферы и оседают на землю с дождем или снегом. Кроме того, находящийся на земле снежный покров не является инертной средой, он участвует в газообмене с прилегающим воздухом.

Итак, масса загрязненного воздуха высотой до 3000 м прикрывает промышленный центр. Внутри него эпизодически или непрерывно увеличивается количество загрязняющих веществ, которые оседают на землю либо распространяются на окружающие территории. В итоге вокруг промышленного центра формируется пятно хронического загрязнения поверхности.

Одним из наиболее опасных загрязняющих веществ в городах является свинец. Основное количество свинца выбрасывается через автомобильные выхлопы при использовании бензинов, этилированных тетраэтилсвинцом. Свинец накапливается в растениях и почве вдоль автомагистралей, а затем либо с пищей, либо с аэрозольной составляющей попадает в организм человека.

Оценка качества воздуха городов производится сравнением наблюдаемых среднесуточных концентраций с ПДК_{СС}. В последнее время используют

также обобщенные показатели качества - индексы загрязнения атмосферы (ИЗА).

Основные проблемы, возникающие в результате регионального загрязнения воздуха

- *в урбанизированных районах:*
 - ✓ повышенный риск заболевания населения болезнями, характер которых зависит от типа загрязняющего вещества;
 - ✓ повышенный износ конструкций, строений, памятников архитектуры;
 - ✓ уменьшение площадей, покрытых растительностью, болезни деревьев;
 - ✓ локальное изменение климата, увеличение числа дождей;
 - ✓ отдаленные труднопредсказуемые последствия, связанные с генетическими изменениями.
- *в неурбанизированных районах (промежуточных зонах):*
 - ✓ уменьшение урожайности культур;
 - ✓ оскудение лесов из-за химического поражения;
 - ✓ уничтожение отдельных видов животных и организмов;
 - ✓ видовое упрощение или снижение видового разнообразия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое консервативная и неконсервативная примесь?
2. Что такое организованный и неорганизованный источник загрязнения?
3. Каково время жизни в атмосфере веществ, относящихся к глобальным ЗВ?
4. Приведите классификацию мониторинга по географическим масштабам.
5. Сформулируйте основные принципы выбора приоритетности измерения ЗВ в рамках глобального мониторинга.
6. Как изменяются мониторинговые программы по мере удаления от источника загрязнения?
7. Что такое первичные и вторичные ЗВ?
8. Каковы типы барьеров и их роль в организации систем мониторинга?
9. Что такое система ГСНК(А)?
10. Назовите основные задачи системы ГСНК(А).
11. Назовите основные принципы организации системы ГСНК(А).
12. Назовите три категории постов в региональном мониторинге системы ГСНК(А).
13. Назовите четыре программы наблюдений стационарных постов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гидрохимические* показатели состояния окружающей среды: справочные материалы [Текст] / под ред. Т.В.Гусевой. – Москва: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
2. *Мотузова, Г.В.* Экологический мониторинг почв: учебник [Текст] / Г.В.Мотузова, О.С.Безуглова. – Москва: Академический Проект, 2007. – 237 с.
3. *Тихонова, И.О.* Мониторинг атмосферного воздуха: учеб. пособие [Текст] / И.О.Тихонова, В.В.Тарасов, Н.Е. Кручинина – Москва: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007.-128 с.
4. *ГН 2.1.6.1338-03.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [Электронный ресурс]: утв. постановлением Глав. гос. санитар. врача РФ от 30.05.2003 № 114. – Дата введения 2003-06-03// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).
5. *ГН 2.1.6.1339-03.* Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздуха населенных мест [Электронный ресурс]: утв. постановлением Глав. гос. санитар. врача РФ от 30.05.2003 № 116. – Дата введения 2003-06-25// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).
6. *ГН 2.2.5.1313-03.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]: утв. постановлением Глав. гос. санитар. врача РФ от 30.04.2003 № 76. – Дата введения 2003-06-15/ Дата актуализации 2010-10-25// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).
7. *ГН 2.2.5.2308-07.* Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]: утв. постановлением Глав. гос. санитар. врача РФ от 19.12.2007 № 72. – Дата введения 2008-03-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).
8. *ГОСТ 17.2.3.01-86.* Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов [Электронный ресурс]: утв. постановлением Госстандарта СССР от 10.11.1986 №3395 – Дата введения 1987-07-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).
9. *ГОСТ 17.2.6.01-86.* Охрана природы. Атмосфера. Приборы для отбора проб воздуха населенных пунктов. Общие технические требования [Электронный ресурс]: утв. постановлением Госстандарта СССР от 25.06.1986 №1751 – Дата введения 1987-07-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).
10. *ГОСТ 17.1.3.07-82.* Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды, водоемов и водотоков [Электронный ресурс] : утв. постановлением Госстандарта России от 19.03.1982 № 1115. – Дата введения 1983-01-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).

11. *ГОСТ 17.4.3.01-83*. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб [Электронный ресурс] : утв. постановлением Госстандарта России от 21.12.1983 № 6393. – Дата введения 1984-07-01// СПС «Консультант-Плюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).

12. *ГОСТ 17.4.4.02-84*. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа [Электронный ресурс] : утв. постановлением Госстандарта России от 19.12.1984 № 4731. – Дата введения 1986-01-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).

13. *ГОСТ 12.1.007-76*. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Электронный ресурс] : утв. постановлением Госстандарта СМ СССР от 10.03.1976 № 579. – Дата введения 1977-01-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).

14. *РД 52.04.186-89* (в ред. РД 52.04.667-2005). Руководство по контролю загрязнения атмосферы. [Электронный ресурс] : утв. постановлением Госкомгидромета СССР от 1.06.1989 и постановлением глав. гос. сан. врача 16.05.1989. – Дата введения 1991-07-01// СПС «КонсультантПлюс». – (Дата обращения: 4.04.2013).

15. *ОНД-90*. Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы [Текст] - СПб, 1992. Ч.1.- 98 с.

16. *СанПиН 2.1.5.980-00*. Гигиенические требования к охране поверхностных вод: Санитарные правила и нормы [Текст] Москва: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. - 24 с.