

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

**РАСТВОРЕННЫЕ И ВЗВЕШЕННЫЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА
В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ**

Утверждено Ученым советом
Института экономики и менеджмента
РХТУ имени Д. И. Менделеева
в качестве учебного пособия

Москва
2014

УДК 504.45.064.36(035)

ББК 26.22

P24

Авторы: О. В. Яровая, Я. П. Молчанова, Т. В. Гусева, А. А. Фирер

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой «Экологический менеджмент» Академии стандартизации, метрологии и сертификации

Б. С. Пункевич

Доктор химических наук, профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Ю. А. Лейкин

P24 Растворенные и взвешенные неорганические вещества в водных системах / О. В. Яровая, Я. П. Молчанова, Т. В. Гусева, А. А. Фирер; под ред. О. В. Яровой. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 64 с.
ISBN 978-5-7237-1239-3

Включает в себя информацию о наиболее широко используемых показателях качества вод и краткие данные об основных неорганических веществах в водных системах. Приведены основные источники появления загрязняющих веществ в водных системах, указаны типичные значения содержания веществ в различных типах вод, предельно допустимые концентрации в воде водоемов.

Предназначается для студентов, изучающих естественно-научные дисциплины в Институте экономики и менеджмента РХТУ им. Д. И. Менделеева; студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химия»; студентов, аспирантов и сотрудников, занимающихся исследованиями водных систем, миграции и трансформации загрязняющих веществ, разработкой систем очистки сточных и природных вод.

УДК 504.45.064.36(035)
ББК 26.22

ISBN 978-5-7237-1239-3

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений и обозначений.....	5
Введение.....	6
1. Общие и суммарные показатели качества вод.....	7
1.1. Минерализация.....	7
1.2. Электропроводность.....	8
1.3. Температура.....	8
1.4. Взвешенные вещества (грубодисперсные примеси).....	9
1.5. Органолептические наблюдения.....	10
1.6. Водородный показатель (рН).....	13
1.7. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh).....	15
1.8. Кислотность.....	15
1.9. Щелочность.....	16
1.10. Растворенный кислород.....	16
1.11. Жесткость.....	19
1.12. Окисляемость перманганатная и бихроматная (ХПК).....	20
1.13. Биохимическое потребление кислорода (БПК).....	22
2. Неорганические вещества в водных системах.....	25
2.1. Кальций.....	25
2.2. Магний.....	26
2.3. Кремний.....	26
2.4. Углерод.....	27
2.5. Азот общий.....	29
2.6. Фосфор общий.....	34
2.7. Соединения серы.....	37
2.8. Натрий.....	40
2.9. Калий.....	40
2.10. Фтор.....	41
2.11. Хлор.....	42
2.12. Бром.....	43
2.13. Йод.....	44
2.14. Бор.....	44
2.15. Цианиды.....	45
2.16. Роданиды (тиоцианаты).....	45
2.17. Алюминий.....	45

2.18. Стронций	46
2.19. Титан	47
2.20. Тяжелые металлы и металлоиды	47
2.21. Ванадий	49
2.22. Висмут.....	50
2.23. Железо	50
2.24. Кадмий	52
2.25. Кобальт	52
2.26. Марганец	53
2.27. Медь	55
2.28. Молибден	56
2.29. Мышьяк	56
2.30. Никель	57
2.31. Олово	58
2.32. Ртуть	58
2.33. Свинец	59
2.34. Серебро	60
2.35. Сурьма	61
2.36. Хром	61
2.37. Цинк	62
Заключение.....	63
Библиографический список.....	63

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

БПК – биологическое (биохимическое) потребление кислорода (количество кислорода, израсходованное на аэробное биохимическое окисление под действием микроорганизмов и разложение нестойких органических соединений, содержащихся в исследуемой воде).

БПК_п – количество кислорода, ушедшее без доступа света при 20°C на полное окисление загрязняющих веществ, содержащихся в единице объема воды.

БПК₅ – количество кислорода, ушедшее за 5 суток без доступа света при 20°C на окисление загрязняющих веществ, содержащихся в единице объема воды.

БПК₂₀ – количество кислорода, ушедшее за 20 суток без доступа света при 20°C на полное окисление загрязняющих веществ, содержащихся в единице объема воды.

ГСМОС – глобальная система мониторинга состояния окружающей среды.

ЕМ – единица мутности.

ПДК_в – предельно допустимая концентрация вещества в воде водоема, которая не оказывает негативного влияния на организм человека при различных видах употребления воды (для питья, приготовления пищи, гигиенических целей, для отдыха)

ПДК_{вр} – предельно допустимая концентрация вещества в воде водоема, используемого для рыбохозяйственных целей, которая не оказывает негативного действия на популяции рыб.

ПР – произведение растворимости.

ХПК – химическое потребление кислорода (количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей).

Eh – окислительно-восстановительный потенциал.

pH – водородный показатель.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы химии окружающей среды и экологического мониторинга, миграции и трансформации загрязняющих веществ в природных и антропогенных системах занимают одну из центральных позиций в образовательных стандартах профильных специальностей высшей школы, в программах многих практических семинаров и учебных курсов.

Данное пособие включает в себя информацию о наиболее широко используемых показателях качества вод и краткие данные об основных неорганических веществах в водных системах. В первом разделе рассматриваются такие показатели как минерализация, электропроводность, водородный и окислительно-восстановительный потенциалы, кислотность и щелочность, химическое и биохимическое потребление кислорода и пр.

Второй раздел посвящен конкретным веществам – соединениям, включающим в себя азот, фосфор, серу, галогены и пр., особое внимание уделено тяжелым металлам. Приведены основные источники появления загрязняющих веществ в водных системах, указаны типичные значения содержания веществ в различных типах вод, предельно допустимые концентрации в воде водоемов.

Предназначается для студентов, изучающих естественно-научные дисциплины в Институте экономики и менеджмента РХТУ им. Д. И. Менделеева; студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химия»; студентов, аспирантов и сотрудников, занимающихся исследованиями водных систем, миграции и трансформации загрязняющих веществ, разработкой систем очистки сточных и природных вод.

1. ОБЩИЕ И СУММАРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОД

1.1. 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 от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Их удельная электропроводность варьирует от 30 мкСм/см до 1500 мкСм/см.

Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется в интервале от 40–50 мг/дм³ 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 величины 20–120 мкСм/см.

Многие производства, сельское хозяйство, предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности, к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв.

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

Таблица 1

Классификация природных вод по минерализации

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

1.2. 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^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие других ионов, например, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , 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 приблизительно соответствуют удельной электропроводности 2 мСм/см (1000 мг/дм^3) и 3 мСм/см (1500 мг/дм^3) в случае как хлоридной (в пересчете на NaCl), так и карбонатной (в пересчете на CaCO_3) 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.

1.3. 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 определяется 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°C 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°C 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.

1.4. 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 мг/дм³ 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).

1.5. Органолептические наблюдения

Метод определения состояния водного объекта путем непосредственного осмотра его. 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. Свойство воды вызывать у человека и животных специфическое раздражение слизистой оболочки носовых ходов. Запах воды характеризуется интенсивностью, которую измеряют в баллах.

Таблица 2

Определение интенсивности запаха воды

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

Запах воды вызывают летучие пахнущие вещества, поступающие в воду в результате процессов жизнедеятельности водных организмов, при биохимическом разложении органических веществ, при химическом взаимодействии содержащихся в воде компонентов, а также с промышленными, сельскохозяйственными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. На запах воды оказывают влияние состав содержащихся в ней веществ, температура, значения рН, степень загрязненности водного объекта, биологическая обстановка, гидрологические условия и т.д.

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.

Количественно мутность воды определяют турбидиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света) путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результаты измерений выражают в мг/дм³ (при использовании основной стандартной суспензии каолина) или в ЕМ/дм³ (единицы мутности на 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 турбидиметрически будут определены не только коллоидные, но и более грубодисперсные частицы.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/дм³ по каолину и 2,6 единиц 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 единицы по формазину.

Цветность. Показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды и обусловленный содержанием окрашенных соединений; выражается в градусах платиново-кобальтовой шкалы. Определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами. Цветность природных вод может составлять от единиц до тысяч градусов.

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.

Различают "истинный цвет", обусловленный только растворенными веществами, и "кажущийся" цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной 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 градусов по платиново-кобальтовой шкале. По постановлению органов санэпиднадзора допустимо увеличение этого показателя до 35 градусов. 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. Воду в зависимости от степени прозрачности условно подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную.

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

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

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

1.6. Водородный показатель (рН)

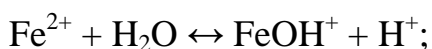
Содержание ионов водорода (гидроксония – H_3O^+) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:



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

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (1)$$

Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества диоксида углерода, характерна щелочная реакция. Изменения рН 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 рН 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 рН для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом 7,4–8,2. Величина рН природных вод определяется в некоторой степени геологией водосборного бассейна. В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования, воды водных объектов в зонах рекреации, а также воды водоемов рыбохозяйственного назначения, величина рН

не должна выходить за пределы интервала значений 6,5–8,5.

Величина рН 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 рН зависит развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон. Величина рН 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 рН 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 рН 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 рН стабилизируется на значениях рН < 5 (обычно рН 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. 3).

Таблица 3

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 $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$
Слабощелочные воды	7,5–8,5	наличие в водах $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$
Щелочные воды	8,5–9,5	присутствие Na_2CO_3 или $NaHCO_3$
Сильнощелочные воды	9,5	присутствие Na_2CO_3 или $NaHCO_3$

1.7. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)

Окислительно-восстановительный потенциал (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).

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.

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.

Различают несколько основных типов геохимической обстановки в природных водах:

- окислительный – характеризуемый 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+});
- переходный окислительно-восстановительный – определяемый 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;
- восстановительный – характеризуемый отрицательными значениями Eh. В подземных водах присутствуют металлы низких степеней валентности (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} , V^{4+} , U^{4+}), а также сероводород.

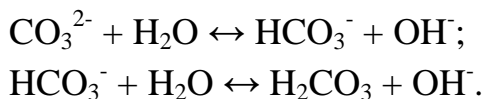
1.8. Кислотность

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

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

1.9. 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 на обработку вод для водоснабжения, а также при реагентной очистке некоторых сточных вод. Определение щелочности при избыточных концентрациях щелочноземельных металлов важно для установлении пригодности воды для ирригации. Вместе со значениями рН щелочность воды служит для расчета содержания карбонатов и баланса угольной кислоты в воде.

1.10. Растворенный кислород

Растворенный кислород находится в природной воде в виде молекул O₂. 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 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, 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 $2,5 \text{ мг/дм}^3$ растворенного кислорода. В зимний и летний периоды распределение кислорода носит характер стратификации. Дефицит кислорода чаще наблюдается в водных объектах с высокими концентрациями загрязняющих органических веществ и в эвтрофированных водоемах, содержащих большое количество биогенных и гумусовых веществ.

Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема.

Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/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.

Таблица 4

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:

$$M = \frac{101308 \cdot a}{N \cdot P} \cdot 100 \quad (2)$$

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 101308 Па.

1.11. Жесткость

Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, 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 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. Результаты определения жесткости 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. Источником этих ионов являются также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Жесткость воды колеблется в широких пределах. 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 (десятки и сотни мг-экв/дм³).

Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70%); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60%. Жесткость морской воды и океанов значительно выше (десятки и сотни мг-экв/дм³). 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.

1.12. Окисляемость перманганатная и бихроматная (ХПК)

Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях, называется окисляемостью.

Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная, бихроматная, иодатная, цериевая. Наиболее высокая степень окисления достигается методами бихроматной и иодатной окисляемости воды. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 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 содержащихся в воде легко- и трудноокисляемых веществ в значительной мере влияет на окисляемость воды в условиях того или иного метода ее определения.

В поверхностных водах органические вещества находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние в рутинном анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтрованных (раство-

ренное органическое вещество) и нефльтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Величины окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного 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, реки равнинные – 5–12 мг О/дм³, реки с болотным питанием – десятки миллиграммов на 1 дм³.

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность (табл. 5).

Таблица 5

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 водо-

снабжения величина ХПК не должна превышать 15 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 О₂/дм³ю

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

Таблица 6

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
Загрязненные	4
Грязные	5–15
Очень грязные	>15

Для вычисления концентрации углерода, содержащегося в органических веществах, значение ХПК (мг О/дм³) умножается на 0,375 (коэффициент, равный отношению количества вещества эквивалента углерода к количеству вещества эквивалента кислорода).

1.13. 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.

БПК₅. В лабораторных условиях наряду с БПК_п определяется БПК₅ – биохимическая потребность в кислороде за 5 суток. В поверхностных водах величины БПК₅ изменяются обычно в пределах 0,5–4,0 мг О₂/дм³ и подвержены се-

зонным 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 мг О₂/дм³ в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин БПК₅ в зависимости от степени загрязненности водоемов.

Таблица 7

Величины БПК₅ в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения (классы водоемов)	БПК ₅ , мг О 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

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. Для водоемов, загрязненных преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами, БПК₅ составляет обычно около 70% БПК_п. В зависимости от категории водоема величина БПК₅ регламентируется следующим образом: не более 2 мг О₂/дм³ для водоемов питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения и не более 4 мг О₂/дм³ для водоемов рекреационного водопользования, а также в черте населенных мест. Для морей (I и II категории рыбохозяйственного водопользования) пятисуточная потребность в кислороде (БПК₅) при 20°С не должна превы-

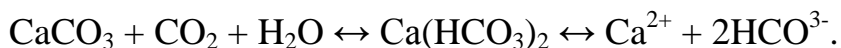
шать 2 мг O₂/дм³.

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, считая, что эта величина близка к БПК_п. Полная биологическая потребность в кислороде БПК_п для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (I и II категории) при 20°C не должна превышать 3 мг O₂/дм³.

2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

2.1. 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 силикатной, 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/дм^3 . Обычно же его концентрации значительно ниже.

Концентрация кальция в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям. В период понижения минерализации (весной) ионам кальция принадлежит преобладающая роль, что связано с легкостью выщелачивания растворимых солей кальция из поверхностного слоя почв и пород. ПДК_{вр} кальция составляет 180 мг/дм^3 .

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

2.2. Магний

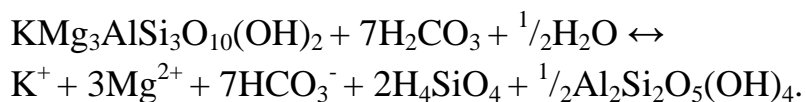
В поверхностные воды магний поступает в основном за счет процессов химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий. В речных водах содержание магния обычно колеблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 дм³.

Содержание магния в поверхностных водах подвержено заметным колебаниям: как правило, максимальные концентрации наблюдаются в меженный период, минимальные – в период половодья. ПДК_{вр} ионов Mg²⁺ составляет 40 мг/дм³.

2.3. 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:

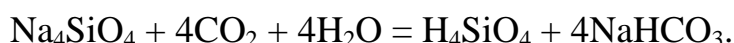


Соотношение форм производных кремниевой кислоты в воде в зависимости от значений рН, % количества вещества эквивалентов ($K_1 = 1,41 \cdot 10^{-10}$)

Форма	рН			
	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

Поликремниевые кислоты имеют переменный состав типа $mSiO_2 \cdot nH_2O$, 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 сотен миллиграммов в 1 дм³.

Сравнительно малое содержание кремния в поверхностных водах, уступающее растворимости диоксида кремния (125 мг/дм³ при 26°C, 170 мг/дм³ при 38°C), 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 и склонность кремниевой кислоты при определенных условиях переходить в гель. Режим кремния в поверхностных водах до некоторой степени сходен с режимом соединений азота и фосфора, однако кремний никогда не лимитирует развитие растительности. ПДК_в кремния равна 10 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический).

2.4. 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:



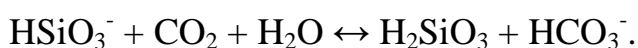
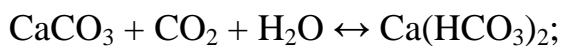
Диоксид углерода, гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются основными компонентами карбонатной системы. В растворе между ними существует подвижное равновесие:



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

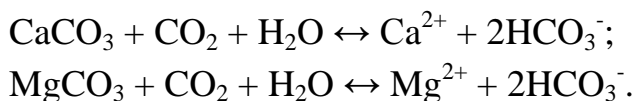
Одновременно с процессами поступления значительная часть диоксида углерода потребляется при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и химическое выветривание алюмосиликатов:



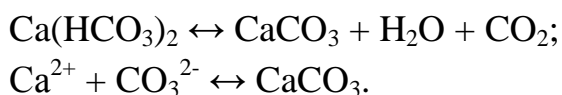
Уменьшение содержания диоксида углерода в воде происходит также в результате его выделения в атмосферу. Концентрация диоксида углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до 3-4 мг/дм³, изредка достигая величины 10-20 мг/дм³.

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 СО₂ угнетающе действуют на животные организмы. При высоких концентрациях СО₂ 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 $\text{HCO}_3^-/\text{дм}^3$, в озерах – от 1 до 500 мг $\text{HCO}_3^-/\text{дм}^3$, 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.

2.5. Азот общий

Под общим азотом понимают сумму минерального и органического азота в природных водах. Азотсодержащие соединения находятся в поверхностных водах в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии и могут под влиянием многих физико-химических и биохимических факторов переходить из одного состояния в другое. Средняя концентрация общего азота в природных водах колеблется в значительных пределах и зависит от трофности водного объекта: для олиготрофных изменяется обычно в пределах 0,3-0,7 мг/дм³, для мезотрофных – 0,7-1,3 мг/дм³, 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 в предшествующее время. Все формы азота, включая и газообразную, способны к взаимным превращениям.

Аммиак. В природной воде аммиак образуется при разложении азотсодержащих органических веществ. Хорошо растворим в воде – при 20 °С в одном объеме воды может раствориться 700 объемов аммиака. О содержании аммиака в поверхностных водах (см. раздел “Аммоний”). 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. Присутствие в незагрязненных поверхностных водах ионов аммония связано главным образом с процессами биохимической деградации белковых веществ, дезаминирования аминокислот, разложения мочевины под действием уреазы. Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности. В стоках промышленных предприятий содержится до 1 мг/дм³ аммония, в бытовых стоках – 2-7 мг/дм³; 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. Концентрация аммония в питьевой воде не должна превышать 2 мг/дм³ по азоту. ПДК_{вр} солевого аммония составляет 0,5 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.

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

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 со 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 величины порядка 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 единицами миллиграммов в 1 дм³. Подземные водоносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, чем поверхностные водоемы, что обусловлено отсутствием потребителя нитратов.

Таблица 10

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

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

При длительном употреблении питьевой воды и пищевых продуктов, содержащих значительные количества нитратов (от 25 до 100 мг/дм³ по азоту), резко возрастает концентрация метгемоглобина в крови. Крайне тяжело протекают метгемоглобинемии у грудных детей (прежде всего, искусственно вскармливаемых молочными смесями, приготовленными на воде с повышенным — порядка 200 мг/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/дм³.

Повреждающие концентрации соединений азота (в первую очередь, аммония) для различных видов рыб составляют величины порядка сотен миллиграммов в 1 дм³ воды.

В воздействии на человека различают первичную токсичность собственно нитрат-иона; вторичную, связанную с образованием нитрит-иона, и третичную,

обусловленную образованием из нитритов и аминов нитрозаминов. Смертельная доза нитратов для человека составляет 8-15 г; допустимое суточное потребление по рекомендациям 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 выносятся в водные системы 8-10 кг азота.

ПДК_в нитратов составляет 45 мг/дм³ (по NO₃⁻) (тождественно равен стандарту США для питьевой воды), ПДК_{вр} – 40 мг/дм³ (по NO₃⁻) или 9,1 мг/дм³ (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 и в системы хозяйственно-питьевого водоснабжения. Широко известно также применение нитритов для консервирования пищевых продуктов.

В поверхностных водах нитриты находятся в растворенном виде. В кислых водах могут присутствовать небольшие концентрации азотистой кислоты (HNO₂) (не диссоциированной на ионы). Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления NO₂⁻ в NO₃⁻, 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 дм³; в подземных водах концентрация нитритов обычно выше, особенно в верхних водоносных горизонтах (сотые, десятые доли миллиграмма в 1 дм³).

Сезонные колебания содержания нитритов характеризуются отсутствием их зимой и появлением весной при разложении неживого органического вещества. Наибольшая концентрация нитритов наблюдается в конце лета, их при-

сутствие 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 размере 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.

2.6. Фосфор общий

Под общим фосфором понимают сумму минерального и органического фосфора. Так же, как и для азота, обмен фосфором между его минеральными и органическими формами с одной стороны, и живыми организмами – с другой, является основным фактором, определяющим его концентрацию.

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

Фосфор – важнейший биогенный элемент, чаще всего лимитирующий развитие продуктивности водоемов. Поэтому поступление избытка соединений фосфора с водосбора в виде минеральных удобрений с поверхностным стоком с полей (с гектара орошаемых земель 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).

Формы фосфора в природных водах

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

Один из вероятных аспектов процесса эвтрофикации — рост сине-зеленых водорослей (цианобактерий), многие из которых токсичны. Выделяемые этими организмами вещества относятся к группе фосфор- и серосодержащих органических соединений (нервно-паралитических ядов). Действие токсинов сине-зеленых водорослей может проявляться в возникновении дерматозов, желудочно-кишечных заболеваний; в особенно тяжелых случаях — при попадании большой массы водорослей внутрь организма — может развиваться паралич.

В соответствии с требованиями глобальной системы мониторинга состояния окружающей среды (ГСМОС) 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 природные воды 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 90-х годов, рекомендован норматив содержания растворимых фосфатов в воде – 50 мкг/дм^3 .

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

Полифосфаты. Полифосфаты можно описать следующими химическими формулами: $\text{Me}_n(\text{PO}_3)_n$, $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Полифосфаты применяются для умягчения воды, обезжиривания волокна, как компонент стиральных порошков и мыла, ингибитор коррозии, катализатор, в пищевой промышленности.

Полифосфаты малотоксичны. Токсичность полифосфатов объясняется их способностью к образованию комплексов с биологически важными ионами, особенно с кальцием. Установленное допустимое остаточное количество полифосфатов в воде хозяйственно-питьевого назначения составляет 3,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – органолептический).

2.7. Соединения серы

Сероводород и сульфиды. Обычно в водах сероводород не содержится или же 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 HS^- 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.

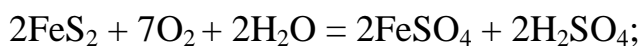
Концентрация сероводорода в водах быстро уменьшается за счет окисления кислородом, растворенным в воде, и микробактериологических процессов (тионовыми, бесцветными и окрашенными серными бактериями). В процессе окисления сероводорода образуются сера и сульфаты. Интенсивность процес-

сов окисления сероводорода может достигать 0,5 г сероводорода на 1 дм³ 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 санитарно-бытового и рыбохозяйственного пользования 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 ПР = $6,1 \cdot 10^{-5}$). 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 сульфата в природной воде лежит в широких пределах. В речных водах и в водах пресных озер содержание сульфатов часто колеблется от 5-10 до 60 мг/дм³, в дождевых водах – от 1 до 10 мг/дм³. В подземных водах содержание сульфатов нередко достигает значительно больших величин.

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.

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 в пределах от 400 до 600 мг/дм³, 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 замечено, чтобы сульфат в питьевой воде влиял на процессы коррозии, но при использовании свинцовых труб концентрация сульфатов выше 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 в количестве 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_{вр} – 1,0 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

2.8. Натрий

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

В поверхностных водах натрий мигрирует преимущественно в растворенном состоянии. Концентрация его в речных водах колеблется от 0,6 до 300 мг/дм³ в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей бассейнов водных объектов. В подземных водах концентрация натрия колеблется в широких пределах — от миллиграммов до граммов и десятков граммов в 1 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.

2.9. Калий

Калий – один из главных компонентов химического состава природных вод. Источником его поступления в поверхностные воды являются геологические породы (полевой шпат, слюда) и растворимые соли. Различные растворимые соединения калия образуются также в результате биологических процессов, протекающих в коре выветривания и почвах. Для калия характерна склонность сорбироваться на высокодисперсных частицах почв, пород, донных отложений и задерживаться растениями в процессе их питания, роста. Это приво-

дит к меньшей подвижности калия по сравнению с натрием, и поэтому калий находится в природных водах, особенно поверхностных, в более низкой концентрации, чем натрий. В природные воды калий поступает также с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами, а также с водой, сбрасываемой с орошаемых полей, и с поверхностным водным стоком с сельскохозяйственных угодий.

Концентрация в речной воде обычно не превышает 18 мг/дм^3 , в подземных водах колеблется от миллиграммов до граммов и десятков граммов в 1 дм^3 , что определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрогеологической обстановки. ПДК_{вр} калия составляет 50 мг/дм^3 .

2.10. 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 рудообогатительных фабрик.

В природных водах фтор находится в виде фторид-иона F^- и комплексных ионов $[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_4]^-$, $[FeF_5]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$, $[TiF_6]^{2-}$ и др. Миграционная способность фтора в природных водах в значительной степени зависит от содержания в них ионов кальция, дающих с ионами фтора малорастворимое соединение (произведение растворимости фторида кальция $ПР = 4 \cdot 10^{-11}$). Большую роль играет режим углекислоты, 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 $1,9 \text{ мг/дм}^3$, атмосферных осадках – от $0,05$ до $0,54 \text{ мг/дм}^3$, подземных водах – от $0,3$ до $4,6 \text{ мг/дм}^3$, иногда достигая насыщения по отношению к CaF_2 . В термальных водах концентрация фтора достигает в отдельных случаях 10 мг/дм^3 , в океанах фтора содержится до $1,3 \text{ мг/дм}^3$.

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

понижается доля грунтового питания.

Повышенные количества фтора в воде (более 1,5 мг/дм³) оказывают вредное действие на людей и животных, вызывая костное заболевание (флюороз). Содержание фтора в питьевой воде лимитируется. Однако очень низкое содержание фтора в питьевых водах (менее 0,01 мг/дм³) также вредно сказывается на здоровье, вызывая опасность заболевания кариесом зубов. ПДК_в фтора составляет 1,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический).

2.11. 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 рН, температура, количество органических примесей и аммонийного азота, хлор может присутствовать и в других формах, включая ион гипохлорита (OCl⁻) 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 долей миллиграмма до десятков, сотен, а иногда и тысяч миллиграммов на литр. В морских и подземных водах содержание хлоридов значительно выше – вплоть до пересыщенных растворов и рассолов. Хлорид является преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Концентрация хлоридов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением общей минерализации воды.

Первичными источниками хлоридов являются магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (содалит, хлорапатит и др.), соленосные отложения, в основном галит. Значительные количества хлоридов поступают в воду в результате обмена с океаном через атмосферу, взаимодействия атмосферных осадков с почвами, особенно засоленными, а также при вулканических выбросах. Возрастающее значение приобретают промышленные и 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 для многих технических и хозяйственных целей, а также для орошения сельскохозяйственных угодий. Если в питьевой воде есть ионы натрия, то концентрация хлорида выше 250 мг/дм^3 придает воде соленый вкус.

Концентрации хлоридов и их 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 .

2.12. Бром

Источником поступления бромидов могут быть грунтовые или подземные воды либо сточные воды предприятий химической промышленности. Бромиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaBr, KBr, MgBr₂) встречаются в морской воде (0,065% Br), 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).

2.13. 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.

В речных водах концентрация йода составляет 1-74 мкг/дм³, в атмосферных осадках 0-65 мкг/дм³, в подземных водах 0,1-3 мкг/дм³. Содержание йода учитывается при санитарной оценке природных вод. ПДК не установлено. Недостаток йода в пище вызывает тяжелое заболевание щитовидной железы у человека (эндемический зоб).

2.14. Бор

Источником данного элемента в природных водах являются подземные воды, обогащенные бором за счет бороносных осадочно-метаморфических пород (борацит, бура, калиборит, улесит, колеманит, ашарит). 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 до H_2BO_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 водисточников возникает хроническая интоксикация. ПДК_в (B^{3+}) – 0,5 мг/дм³, ПДК_{вр} (H_3BO_3) – 0,1 мг/дм³.

2.15. Цианиды

В поверхностные воды цианистые соединения поступают с промышленными сточными водами гальванических цехов, рудообогатительных 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 слабо-диссоциированной и весьма токсичной цианистоводородной кислоты. Кроме того, в воде могут присутствовать комплексные соединения цианидов с металлами. Уменьшение концентрации простых цианидов может происходить 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).

2.16. Роданиды (тиоцианаты)

Неорганические роданиды представляют собой соли тиоциановой кислоты. В поверхностные воды тиоцианаты поступают со сточными водами коксохимических заводов, горнообогатительных 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 токсикологического действия на растения, выросшие на орошаемых землях, а при потреблении этих растений – на животных и человека) рекомендуется на уровне 2 мг/дм³.

2.17. 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$. Растворимость его является функцией pH. При значениях $\text{pH} < 4,5$ в растворе преобладают ионы Al^{3+} , при $\text{pH} 5-6$ в растворе преобладают ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, при $\text{pH} > 7$ в растворе преобладают ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Концентрация алюминия в поверхностных водах обычно колеблется в пределах $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$ 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).

2.18. 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 18 °C составляет 114 мг/дм³).

Концентрация стронция в пресных водах обычно намного ниже 1 мг/дм³. 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, в 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/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический).

2.19. Титан

Соединения титана в природные воды поступают в результате процессов выветривания титановых руд (ильменит, перовскит, лопарит, 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 субмикрограммовых концентрациях. В подземных водах концентрация титана обычно невелика и составляет единицы или десятки микрограммов в 1 дм³, в морской воде – до 1 мкг/дм³. ПДК_в титана составляет 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – общесанитарный).

2.20. 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 различные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы. В некоторых случаях под определение тяжелых металлов попадают элементы, относящиеся к хрупким (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 наблюдением 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 информацией 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/см^3) стоят благородные и редкие металлы, соответственно, остаются только Pb, Cu, 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 металлоорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Особенно важно это для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно.

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 Cu, 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 pH и переходу металлов из сорбированного (на минеральных и органических веществах) состояния в свободное.

2.21. 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 мкг/дм³, в морской воде – в среднем 2 мкг/дм³. В воде образует устойчивые анионные комплексы (V₄O₁₂)⁴⁻ и (V₁₀O₂₆)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} – 0,001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

2.22. 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 мкг/дм³, в морских водах – 0,02 мкг/дм³.

ПДК_в висмута составляет 0,1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический).

2.23. 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, металлообрабатывающей, 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

но железосодержащими минералами, гидратом оксида железа и соединениями железа, сорбированными на взвешях. Истинно растворенную и коллоидную форму обычно рассматривают совместно. Растворенное железо представлено соединениями, находящимися в ионной форме, в виде гидроксокомплексов и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами природных вод. В ионной форме мигрируют главным образом Fe(II), а Fe(III) в отсутствие комплексообразующих веществ не может в значительных количествах находиться в растворенном состоянии.

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 гидроксокомплексов типа [Fe(OH)₂]⁺, [Fe₂(OH)₂]⁴⁺, [Fe₂(OH)₃]³⁺, [Fe(OH)₃]⁻ и других сосуществующих в растворе в разных концентрациях в зависимости от pH и в целом определяющих состояние системы железогидроксил. 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 (гомותרмия) 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 – единицы 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 мало пригодной для использования в технических целях.

ПДК_в железа составляет 0,36 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).

2.24. Кадмий

В природные воды поступает при выщелачивании почв, полиметаллических и медных руд, в результате разложения водных организмов, 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 десятков микрограммов в 1 дм³.

ПДК_в кадмия составляет 0,001 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} – 0,0005 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

2.25. Кобальт

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

бальта попадают 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 рН. 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 В₁₂, кобальт весьма активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличение содержания хлорофилла и аскорбиновой 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 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).

2.26. Марганец

В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железномарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пирролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). Значительные количества марганца поступают 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 MnO_2 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 $мкг/дм^3$, среднее содержание в морских водах составляет 2 $мкг/дм^3$, в подземных – $n \cdot 10^2 - n \cdot 10^3$ $мкг/дм^3$.

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 водоема 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).

2.27. 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 мкг/дм³, 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 Cu₂O, Cu₂S, 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 горными породами (халькопирит, халькозин, ковеллин, борнит, малахит, азурит, хризаколла, бротантин).

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).

2.28. Молибден

Соединения молибдена попадают в поверхностные воды в результате выщелачивания их 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 и 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 содержится в среднем 10 мкг/дм³ молибдена.

В малых количествах молибден необходим для нормального развития растительных и животных организмов. Молибден входит в состав фермента ксантиноксидазы. 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).

2.29. Мышьяк

В природные воды мышьяк поступает из минеральных источников, районов мышьяковистого оруднения (мышьяковый колчедан, реальгар, аурипигмент), а также из зон окисления пород полиметаллического, медно-кобальтового и вольфрамового типов. 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 с период интенсивного развития планктона.

Значительные количества мышьяка поступают в водные объекты со сточными водами обогатительных фабрик, отходами производства красителей, ко-

жевенных 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 рН. В растворенной форме мышьяк встречается в трех- и пентавалентной 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).

2.30. Никель

Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых и железоникелевых 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 рН), 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 рН. Сорбентами соединений никеля могут быть гидроксид железа, органические вещества, высокодисперсный карбонат кальция, глины. Растворенные формы соединений ни-

келя представляют собой главным образом комплексные ионы, наиболее часто с аминокислотами, гуминовыми и фульвокислотами, а также в виде прочного цианидного комплекса. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля, в которых он находится в степени окисления +2. Соединения Ni^{+3} 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 обычно от 0,8 до 10 мкг/дм³; в загрязненных она составляет несколько десятков микрограммов в 1 дм³. Средняя концентрация никеля в морской воде 2 мкг/дм³, в подземных водах – $n \cdot 10^3$ мкг/дм³. В подземных водах, омывающих никельсодержащие 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).

2.31. 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 единиц микрограммов в 1 дм³. ПДК_в олова составляет 2 мг/дм³.

2.32. 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 сточ-

ными 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 ее в концентрациях, во много раз превышающих содержание ее в воде, а также в результате процессов адсорбции взвешенными веществами и данными 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 недиссоциированные 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 $0,03 \text{ мкг/дм}^3$, в подземных водах $1-3 \text{ мкг/дм}^3$.

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 молекул ртути. Метилртутные соединения накапливаются в пищевых цепях (например, фитопланктон-зоопланктон-рыба) и могут попадать в организм человека.

ПДК_в ртути составляет $0,0005 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} – $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

2.33. 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 т.ч. 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 единиц микрограммов в 1 дм³. Даже в воде водных объектов, прилегающих к районам полиметаллических руд, концентрация его редко достигает десятков миллиграммов в 1 дм³. Лишь в хлоридных термальных водах концентрация свинца иногда достигает нескольких миллиграммов в 1 дм³.

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/дм³ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

Тетраэтилсвинец. Тетраэтилсвинец поступает в природные воды в связи с использованием 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.

2.34. 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.

В незагрязненных поверхностных водах серебро находится в субмикро-

граммовых концентрациях. В подземных водах концентрация серебра колеблется от единиц до 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.

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

2.35. Сурьма

Сурьма поступает в поверхностные воды за счет выщелачивания минералов сурьмы (стибнит, сенармонтит, валентинит, сервантит, стибноканит) 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 пентавалентной сурьмы.

В незагрязненных поверхностных водах сурьма находится в субмикрограммовых концентрациях, в морской воде ее концентрация достигает 0,5 мкг/дм³, в подземных водах – 10 мкг/дм³. ПДК_в сурьмы составляет 0,05 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический), ПДК_{вр} – 0,01 мг/дм³.

2.36. Хром

В поверхностные воды соединения хрома (III) и (VI) попадают в результате выщелачивания их пород (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 мкг/дм³, в подземных водах – обычно в пределах $n \cdot 10$ – $n \cdot 10^2$ 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 мг/дм³, для Cr(III) – 0,5 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический); ПДК_{вр} для Cr(VI) – 0,001 мг/дм³, для Cr(III) – 0,005 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

2.37. 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, вискозного 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).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном пособии приведены краткие данные о некоторых основных неорганических загрязняющих веществах, встречающихся в водных системах. Знания о путях их появления в водных системах, закономерностях их поведения и опасности для окружающей среды необходимы для как для специалистов, занимающихся разработкой систем очистки сточных и природных вод, так и для исследователей, занимающихся изучением водных систем, миграции и трансформации загрязняющих веществ. Коллектив авторов надеется, что приведенная информация окажется полезной для студентов старших курсов, а простота и лаконичность изложения позволят данному пособию стать стартовым для студентов младших курсов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусева Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Молчанова Я.П., Заика Е.А., Лебединская Л.А., Бабкина Э.И., Виниченко В.Н., Сурнин В.А., Иванов С.Г. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 176 с.
2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества".
3. Экологический мониторинг: шаг за шагом / Е.В. Веницианов и др. Под. ред. Е.А. Заика – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 252 с.
4. Беспмятников Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / Беспмятников Г.П., Кротов Ю.А. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
5. Тихонова И. О. Мониторинг водных объектов суши: учебное пособие / И. О. Тихонова, Н. Е. Кручинина. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 139 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

ЯРОВАЯ Оксана Викторовна

МОЛЧАНОВА Яна Павловна

ГУСЕВА Татьяна Валериановна

ФИРЕР Александр Анатольевич

**РАСТВОРЕННЫЕ И ВЗВЕШЕННЫЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА
В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ**

Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 15.12.2014. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 2,85. Уч.-изд. л. 4,18. Тираж 100 экз.

Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047 Москва, Миусская пл., 9