## Неорганические вещества в водных системах

## 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.

**CaCO3 + CO2 + H2O Ы Са(HCO3)2 Ы Ca2+ + 2HCO3-**

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 **CaCO3**. Ионная форма (**Ca2+**) характерна только для маломинерализованных природных вод. Известны довольно устойчивые комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде. В некоторых маломинерализованных окрашенных водах до 90-100% ионов кальция могут быть связаны гумусовыми кислотами.

|  |
| --- |
| *В речных водах содержание кальция редко превышает 1 г/дм3. 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.

|  |
| --- |
| *ПДКвр кальция составляет 180 мг/дм3.* |

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.

## 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.

|  |
| --- |
| *ПДКвр ионов Мg2+ составляет 40 мг/дм3.* |

## Кремний

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

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

**KMg3AlSi3O10(OH)2+7H2CO3+1/2H2O Ю K++3Mg2++7HCO3-+2H4SiO4+1/2Al2Si2O5(OH)4.**

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 рН. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой кислоты и поликремниевых кислот:

**H4SiO4 Ы H + H3SiO4-.**

*Таблица 4.1.* Соотношение форм производных кремниевой кислоты в воде в зависимости от значений **рН**, % количества вещества эквивалентов (К1 = 1,41·10-10)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Форма** | **рН** | | | |
| **7** | **8** | **9** | **10** |
| [H4SiO4] | 99,9 | 98,6 | 87,7 | 41,5 |
| [H3SiO4-] | 0,1 | 1,4 | 12,3 | 58,5 |

Поликремниевые кислоты имеют переменный состав типа **mSiO2·nH2O**, где **m** и **n** — целые числа. Кроме того, кремний содержится в природных водах в виде коллоидов типа **xSiO2·yH2O**.

|  |
| --- |
| *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°С, 170 мг/дм3 при 38°С), указывает на наличие в воде процессов, уменьшающих его концентрацию. К ним надо отнести потребление кремния водными организмами, многие из которых, например диатомовые водоросли, строят свой скелет из кремния. Кроме того, кремниевая кислота как более слабая вытесняется из раствора угольной кислотой:

**Na4SiO4 + 4CO2 + 4H2O = H4SiO4 + 4NaHCO3.**

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.

|  |
| --- |
| *ПДКв кремния равна 10 мг/дм3.* |

## Углерод

### *Диоксид углерода*

Диоксид углерода содержится в воде в основном в виде растворенных молекул **CO2**, и лишь малая часть его (около 1%) при взаимодействии с водой образует угольную кислоту:

**CO2 + H2O Ы H2CO3.**

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

**H2CO3 Ы Н+ + HCO3- Ы 2Н+ + CO32-.**

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:

**CaCO3 + CO2 + H2O Ы Ca(HCO3)2;**

**HSiO3- + CO2 + H2O Ы H2SiO3 + HCO3-.**

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

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

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

### *Карбонаты*

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

**CaCO3 + CO2 + H2O Ы Сa2+ + 2HCO3-;**

**MgCO3 + CO2 + H2O Ы Mg2+ + 2HCO3-.**

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

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

**Ca(HCO3)2 Ю CaCO3 + H2O + CO2;**

**Сa2+ + CO32- Ю CaCO3.**

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

## Азот общий

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

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

|  |
| --- |
| *Средняя концентрация общего азота в природных водах колеблется в значительных пределах и зависит от трофности водного объекта: для олиготрофных 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 с образованием гидроксида аммония. О содержании аммиака в поверхностных водах (см. раздел “Аммоний”).

|  |
| --- |
| *ПДКв аммиака составляет 2,0 мг/дм3, ПДКвр — 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 ежесуточно поступает до 10 г аммонийного азота (на одного жителя).

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

|  |
| --- |
| *Концентрация аммония в питьевой воде не должна превышать 2 мг/дм3 по азоту. ПДКвр 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 **pH** среды.

*Таблица 4.2.* Содержание аммония в водоемах с различной степенью загрязненности

|  |  |
| --- | --- |
| **Степень загрязнения (классы водоемов)** | **Аммонийный азот, мг/дм3** |
| Очень чистые | 0,05 |
| Чистые | 0,1 |
| Умеренно загрязненные | 0,2-0,3 |
| Загрязненные | 0,4-1,0 |
| Грязные | 1,1-3,0 |
| Очень грязные | >3,0 |

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

#### 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****·10-1 мг/дм3. В незагрязненных подземных водах содержание нитратных ионов обычно выражается сотыми, десятыми долями миллиграмма и реже единицами миллиграммов в 1 дм3. Подземные водоносные горизонты в большей степени подвержены нитратному загрязнению, чем поверхностные водоемы (т.к. отсутствует потребитель нитратов).* |

Таблица 4.3. Значения предельно допустимых концентраций нитратов для овощей и фруктов, мг/кг

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Культура** | **ПДКпр.** | **Культура** | **ПДКпр.** |
| 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 ФАО/ВОЗ — 5 мг/кг массы тела.

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

|  |
| --- |
| *ПДКв нитратов составляет 45 мг/дм3 (по NO3-) (тождественно равен стандарту США для питьевой воды), ПДКвр - 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 присутствие связано с активностью фитопланктона (установлена способность диатомовых и зеленых водорослей восстанавливать нитраты до нитритов). Осенью содержание нитритов уменьшается.

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

|  |
| --- |
| *Для нитритов ПДКв установлена в размере 3,3 мг/дм3 в виде иона NO2- или 1 мг/дм3 в пересчете на азот. ПДКвр - 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 (ГСМОС/GEMS) нитрит- и нитрат-ионы входят в программы обязательных наблюдений за составом питьевой воды и являются важными показателями степени загрязнения и трофического статуса природных водоемов.

## 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.

*Таблица 4.4.* Формы фосфора в природных водах

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

|  |
| --- |
| *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 выносится 0,4-0,6 кг фосфора), со стоками с ферм (0,01-0,05 кг/сут. на одно животное), с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами (0,003-0,006 кг/сут. на одного жителя), а также с некоторыми производственными отходами приводит к резкому неконтролируемому приросту растительной биомассы водного объекта (это особенно характерно для непроточных и малопроточных водоемов). Происходит так называемое изменение трофического статуса водоема, сопровождающееся перестройкой всего водного сообщества и ведущее к преобладанию гнилостных процессов (и, соответственно, возрастанию мутности, солености, концентрации бактерий).

Один из вероятных аспектов процесса эвтрофикации — рост 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/GEMS) в программы обязательных наблюдений за составом природных вод включено определение содержания общего фосфора (растворенного и взвешенного, в виде органических и минеральных соединений). Фосфор является важнейшим показателем трофического статуса природных водоемов.

### *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 **pH** водоема больше 6,5 является ион **HPO42-** (около 90%). В кислых водах неорганический фосфор присутствует преимущественно в виде **H2PO4-**.

|  |
| --- |
| *Концентрация фосфатов в природных водах обычно очень мала — сотые, редко десятые доли миллиграммов фосфора в 1 дм3, в загрязненных водах она может достигать нескольких миллиграммов в 1 дм3. Подземные воды содержат обычно не более 100 мкг/дм3 фосфатов; исключение составляют воды в районах залегания фосфорсодержащих пород.* |

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

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

|  |
| --- |
| *В методике оценки экологической ситуации, принятой Госкомэкологией РФ, рекомендован норматив содержания растворимых фосфатов в воде — 50 мкг/дм3.* |

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

#### Полифосфаты

Полифосфаты можно описать следующими химическими формулами:

**Men(PO3)n, Men+2PnO3n+1, MenH2PnO3n+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).* |

## 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 **H2S**, ионов гидросульфида **HS-** и весьма редко — ионов сульфида **S2-**. Соотношение между концентрациями этих форм определяется значениями **рН** воды: при **рН** < 10 содержанием ионов сульфида можно пренебречь, при **рН** 7 содержание **H2S** 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 процессов 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.

|  |
| --- |
| *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:

**2FeS2 + 7O2 + 2H2O = 2FeSO4 + 2H2SO4;**

**2S + 3O2 + 2H2O = 2H2SO4.**

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 **SO42-** характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации сульфатные ионы склонны к образованию устойчивых ассоциированных нейтральных пар типа **CaSO4**, **MgSO4**.

Содержание сульфатных ионов в растворе ограничивается сравнительно малой растворимостью сульфата кальция (произведение растворимости сульфата кальция **L**=6,1·10-5). 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.

|  |
| --- |
| *ПДКв сульфатов составляет 500 мг/дм3, ПДКвр — 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.

|  |
| --- |
| *ПДКв — 1,0 мг/дм3 (лимитирующий показатель вредности — органолептический), ПДКвр — 1,0 мг/дм3 (лимитирующий показатель вредности — токсикологический).* |

## 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.* |

|  |
| --- |
| *ПДКв натрия составляет 200 мг/дм3, ПДКвр — 120 мг/дм3.* |

## Калий

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

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

|  |
| --- |
| *Концентрация в речной воде обычно не превышает 18 мг/дм3, в подземных водах колеблется от миллиграммов до граммов и десятков граммов в 1 дм3, что определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрогеологической обстановки.* |

|  |
| --- |
| *ПДКвр калия составляет 50 мг/дм3.* |

## Фтор

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

В природных водах фтор находится в виде фторид-иона F- и комплексных ионов **[AlF6]3-**, **[FeF4]-**, **[FeF5]2-**, **[FeF6]3-**, **[CrF6]3-**, **[TiF6]2-** и др.

Миграционная способность фтора в природных водах в значительной степени зависит от содержания в них ионов кальция, дающих с ионами фтора малорастворимое соединение (произведение растворимости фторида кальция **L** = 4·10-11). 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 мг/дм3, атмосферных осадках — от 0,05 до 0,54 мг/дм3, подземных водах — от 0,3 до 4,6 мг/дм3, иногда достигая насыщения по отношению к CaF2. В термальных водах концентрация фтора достигает в отдельных случаях 10 мг/дм3, в океанах фтора содержится до 1,3 мг/дм3.* |

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.

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

## Хлор

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

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

**Cl2 + H2O Ы H+ + Cl- + HClO.**

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

|  |
| --- |
| *Активный хлор должен отсутствовать в воде водоемов, лимитирующий показатель вредности общесанитарный.* |

## Хлориды

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

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

Первичными источниками хлоридов являются магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (содалит, хлорапатит и др.), соленосные отложения, в основном галит. Значительные количества хлоридов поступают в воду в результате обмена с океаном через атмосферу, взаимодействия атмосферных осадков с почвами, особенно засоленными, а также при вулканических выбросах. Возрастающее значение приобретают промышленные и 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 малопригодной 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/дм3 придает воде соленый вкус. Концентрации хлоридов и их колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками.

|  |
| --- |
| *Нет данных о том, что высокие концентрации хлоридов оказывают вредное влияние на человека. ПДКв составляет 350 мг/дм3, ПДК вр — 300 мг/дм3.* |

## 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 мг/дм3. Сравнительно много брома в водах минеральных источников (до 10-50 мг/дм3).* |

|  |
| --- |
| *ПДКв бромид-иона составляет 0,2 мг/дм3 (лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический).* |

**Литература:**

"Гидрохимические показатели состояния окружающей среды". **Авторы:***Т.В.Гусева, Я.П.Молчанова, Е.А.Заика, В.Н.Виниченко, Е.М.Аверочкин*