

*Е. А. Лейтес, Ю. А. Тыливанова*

### **Определение показателей химического состава вод участков бассейна верхней Оби и р. Алей**

*E. A. Leytes, J. A. Tulivanova*

### **Determination of Indices of a Chemical Composition of Waters in the Basin of Upper Ob and the River Alej**

Цель данной работы — исследование соответствия показателей химического состава вод участков бассейна верхней Оби и р. Алей декларируемым показателям. Определено содержание хлоридов, перманганатной окисляемости, общей жесткости, общей щелочности титриметрическими методами анализа. Водородный показатель определен методом потенциометрии. Фотометрическим методом установлено содержание железа, марганца и нитрит-ионов.

**Ключевые слова:** вода, хлориды, железо, марганец, нитрит-ион, общая жесткость, общая щелочность, перманганатная окисляемость, водородный показатель.

The purpose of the work is to research compliance of a chemical composition of waters in the basin of Upper Ob and Alej River to declared indicators. The titrimetric analysis was used to define content of chlorides, permanganate oxidation, total hardness and total alkalinity. The hydrogen indicator was determined by potentiometric method. The content of iron, manganese and nitrite ions was determined by photometric method.

**Key words:** water, chlorides, iron, manganese, nitrite-ion, total hardness, total alkalinity, permanganate oxidation, hydrogen indicator.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-40

Вода играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека констатирует низкое качество питьевой воды в России. Около 19% проб воды из водопроводной сети не соответствует требованиям нормативов по санитарно-химическим и около 8% — по бактериологическим показателям. Воздействие водного фактора на здоровье населения постоянно подтверждается более чем столетней практикой водоснабжения. Выявление и устранение возможного неблагоприятного влияния химического состава питьевой воды на организм являются важными факторами сохранения здоровья населения. Проблема недостаточного качества воды, как и ее объективно существующие причины и их последствия для здоровья, высоко актуальны для всех стран в мире. Вода может оказывать на здоровье людей не только положительное, но и отрицательное влияние. Прежде всего, это связано с качеством употребляемой воды: ее органолептическими свойствами, определяемыми цветом, вкусом и запахом, а также химическим и бактериальным составом. По органолептическим признакам предел содержания железа в воде практически повсеместно установлен на уровне 0,3 мг/л (по нормам

Европейского Союза — 0,2 мг/л). Избыточное железо (более 0,3 мг/л) накапливается в организме человека и разрушает печень, иммунную систему, увеличивает риск инфаркта, вызывает аллергические реакции, негативно влияет на репродуктивную функцию организма.

Наличие в воде хлоридов природного происхождения более 350 мг/л придает ей солоноватый привкус и приводит к нарушению пищеварительной системы у людей. Среди населения, потребляющего хлорированную питьевую воду, выявлены случаи рака пищевода, прямой кишки, молочной железы, гортани, заболевания печени. Риск поражения раком среди потребителей хлорированной воды на 93% выше потребляющих нехлорированную воду.

В настоящее время установлена достоверная зависимость между повышением допустимого уровня марганца и увеличением числа болезней костно-мышечной и мочеполовой систем, осложнений беременности и родов. Повышенные концентрации марганца способствуют развитию аллергических реакций, болезней кожи и подкожной клетчатки, увеличивают риск развития болезней крови [1–4].

В качестве объекта исследования выбраны участки бассейна верхней Оби и р. Алей. Отобраны про-

бы воды питьевого назначения: водопроводная вода (Барнаул и Рубцовск), колодезная вода (Рубцовск), вода из скважины и водонапорной башни (Камень-на-Оби). Для исследования вод непитьевого назначения выбраны пробы р. Алей (Рубцовск), р. Барнаулки (Барнаул) и сточные воды (Камень-на-Оби).

Для изучения химического состава и для определения физико-химических характеристик, данных проб воды применяли традиционные химические и инструментальные методы анализа [5–12]

Титриметрическим методом определены перманганатная окисляемость, общая щелочность, жесткость и содержание хлорид-ионов.

Методика измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых и природных вод титриметрическим способом основана на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении, что может быть отражено следующей полуреакцией:  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ . Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой:  $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$ . Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

Щелочность пробы воды измеряется в моль/л экв. или ммоль экв./л и определяется количеством сильной кислоты (обычно используют соляную кислоту с концентрацией 0,05 или 0,1 ммоль экв./л), израсходованной на нейтрализацию раствора. Определение карбонат-анионов основано на реакции:  $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$ .

Метод определения жесткости воды основан на образовании комплексных соединений этилендиаминтетраацетата натрия с ионами щелочноземельных элементов. В основе титриметрического метода определения массовой концентрации хлоридов — образование труднорастворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой пробе. Потенциометрическим методом измерен водородный показатель.

Спектрофотометрическим методом определено содержание железа, марганца и нитрит-ионов.

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов марганца основан на окислении ионов марганца (2+) до перманганат-ионов в азотнокислой среде действием персульфата аммония в присутствии катализатора — ионов серебра с последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 540 нм.

Сульфосалицилатный метод можно применять для определения железа в присутствии многих анионов. Методика выполнения измерений концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса основана на способности нитритов диазо-

тировать сульфаниловую кислоту и на образовании красно-фиолетового красителя диазосоединения с  $\alpha$ -нафтиламином.

Из данных по питьевым источникам, представленных в таблице 1, видно, что водопроводная вода в Барнауле и Рубцовске, а также вода из скважины и водонапорной башни города Камня-на-Оби удовлетворяет нормам и требованиям СанПиН. Колодезная вода Рубцовска немного превышает показатели по содержанию железа и марганца. Это связано с особенностью почв, глубиной колодца и попаданием грунтовых вод. Для подземных вод большинства регионов страны характерно превышение этих нормативов в разы и даже десятки раз. Повышенное содержание в воде марганца неблагоприятно сказывается на высшей нервной деятельности человека, наблюдается снижение активности ферментов холинэстеразы и церулоплазмина крови, увеличивается митотическая активность клеток костного мозга и др. Повышенная концентрация железа вредна для организма человека. Оно может накапливаться в печени в виде коллоидных оксидов железа, получивших название гемосидерина, который вредно воздействует на клетки печени, вызывая их разрушение. Кроме того, вода от железа имеет желто-бурую окраску, неприятный привкус. Существуют различные методы очистки воды от этих соединений, которые можно условно разделить на реагентные и безреагентные. Основой безреагентных методов является предварительное аэрирование воды, которое может осуществляться различными способами, и последующее фильтрование через зернистую загрузку, например, через кварцевый песок. К реагентным относятся методы, связанные с применением хлора, перманганата калия, озона, извести, коагулянтов и тому подобное, которые добавляют непосредственно в воду. И в том, и в другом случае главной целью является окисление ионов примеси, поскольку в окисленном состоянии они, как правило, нерастворимы, и отделение образующейся взвеси тем или иным способом, например, фильтрацией или отстаиванием. Для очистки подземных вод от Fe и Mn в небольших концентрациях целесообразно применять безреагентные методы. При высоком содержании железа и присутствии его в виде комплексных трудноокисляемых соединений необходимо использовать более эффективные окислители, чем кислород воздуха, например, озон или хлор. В отличие от Fe марганец медленно окисляется кислородом при  $pH < 8$ . Таким образом, его удаление из воды представляет собой более сложную задачу по сравнению с удалением железа.

Результаты анализа проб воды представлены в таблице 1. Сточная вода Камня-на-Оби удовлетворяет соответствующим нормам, предъявляемым к сточным водам.

Таблица 1

Результаты химического анализа исследования вод питьевого назначения

Объект исследования	Водородн. показатель (рН) ед.	Окисляемость мг/дм <sup>3</sup>	Щелочность мг/ дм <sup>3</sup>	Железо мг/ дм <sup>3</sup>	Хлориды мг/ дм <sup>3</sup>	Марганец мг/ дм <sup>3</sup>	Нитрит-ионы мг/ дм <sup>3</sup>	Жесткость общая ммоль-экв/л
Колодезная вода Рубцовск	8,1±0,1	5,6±1,7	4,9±0,2	3,14±0,03	16±0,1	4,80±0,01	0,02±0,005	0,67±0,2
Водопровод. вода Рубцовск	7,8±0,1	4,0±1,7	5,0±0,2	0,52±0,03	35,2±0,1	0,10±0,01	0,016±0,005	0,29±0,2
Водопроводная вода Барнаул	8,4±0,1	4,8±1,7	5,3±0,2	0,40±0,03	45,3±0,1	0,05±0,01	0,015±0,005	0,15±0,2
Водонап башня Камень-на-Оби	6,3±0,1	4,7±1,7	1,5±0,2	0,20±0,03	4,3±0,1	0,05±0,01	0,018±0,005	1,60±0,2
Скважина Камень-на-Оби	7,7±0,1	5,2±1,7	5,0±0,2	0,20±0,03	4,9±0,1	0,05±0,001	0,680±0,005	5,50±0,2
Величина допустимого уровня	Не более 6,5–8,5	Не более 15,00	-	Не более 0,3	Не более 350,0	Не более 0,1	Не более 3,3	Не более 10,0

Таблица 2

Результаты химического анализа исследования вод непитьевого назначения

Объект исследования	Водородный показатель (рН) ед.	Окисляемость мг/дм <sup>3</sup>	Щелочность мг/дм <sup>3</sup>	Железо мг/дм <sup>3</sup>	Хлориды мг/дм <sup>3</sup>	Марганец мг/дм <sup>3</sup>	Нитрит-ионы мг/дм <sup>3</sup>	Жесткость общая ммоль-экв/л
Сточная вода (Камень-на-Оби)	8,0±0,1	4,4±1,7	4,7±0,2	0,3±0,03	25±0,1	0,05±0,001	0,49±0,005	5,2±0,2
Р. Алей (Рубцовск)	8,2±0,1	5,0±1,7	5,1±0,2	2,19±0,03	32±0,1	1,20±0,001	3,4±0,005	0,2±0,2
Р. Барнаулка (Барнаул)	8,3±0,1	5,3±1,7	4,9±0,2	2,34±0,03	45±0,1	1,00±0,001	3,7±0,005	0,19±0,2
Величина допустимого уровня	Не более 6,5–8,5	Не более 15,00	-	Не более 0,3	Не более 350,0	Не более 0,1	Не более 3,3	Не более 10,0

Содержание железа, марганца и нитрит-ионов в водах рек Алей и Барнаулка превышает предельно допустимые концентрации данных веществ в воде. Нитриты появляются в воде главным образом в результате биохимического окисления аммиака или восстановления нитратов. В поверхностных водах в присутствии достаточных количеств кислорода при высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала доминируют процессы биохимического окисления. Восстановление нитратов с образованием нитритов протекает в условиях дефицита кислорода в придонных сло-

ях воды и донных отложениях. В совокупности с другими ингредиентами концентрация нитратов и ее динамика и распределение в водоеме могут служить важными показателями названных выше процессов. Присутствие в повышенных концентрациях нитритов может свидетельствовать о загрязнении водоема. Аммонийные ионы под действием особого вида бактерий окисляются до нитритных ионов.

Другой процесс образования нитритных ионов в водоемах — денитрификация:  $C_6H_{12}O_6 + 12 NO_3 = 12 NO_2 + 6 H_2O$ .

Повышенное содержание марганца и железа, как видно из результатов исследований, представленных в таблице 3, найдено в р. Барнаулке и колодезной воде Рубцовска. В течение всего периода наблюдений, с ноября по май, содержание железа в р. Барнаулке варьировало в пределах значений 4,9–8,3 мг/дм<sup>3</sup>, что в 3,8–27 раз превышает значения ПДК (0,1 мг/дм<sup>3</sup>). В этот же период времени содержание железа в колодезной воде составляло 0,15–0,25 мг/дм<sup>3</sup>, что превышает значение ПДК в 0,5–0,8 раз. Содержание марганца в р. Барнаулке составляло 0,60–2,34 мг/дм<sup>3</sup>, что превышает в 2–8 раз значение ПДК (0,3 мг/дм<sup>3</sup>). В колодезной воде содержание марганца составило 0,70–0,85 мг/дм<sup>3</sup>, что превышает в 2–3 раза значение

ПДК. (СанПиН 2.1.5.980–00). При ПДК 3,3 мг/дм<sup>3</sup> концентрация нитрит-ионов в разные периоды времени в р. Барнаулке находится в пределах 3,7–4,9 мг/дм<sup>3</sup>, что в 1,1–1,5 раза превышает значение ПДК. При изучении сезонной динамики данных показателей установлено, что максимальные их значения наблюдаются в весенний период, что связано с весенним паводком.

В таблице 4 приведены результаты исследований химических показателей вод в зависимости от времени суток. Анализ приведенных результатов указывает на незначительные колебания в значениях измеряемых химических показателей воды, и можно считать, что данные показатели практически не изменяются.

Таблица 3

анализа исследования вод за период ноябрь — май

Объект исследования	Водородный показатель (рН) ед.	Окисляемость мг/дм <sup>3</sup>	Щелочность мг/дм <sup>3</sup>	Железо мг/дм <sup>3</sup>	Хлориды мг/дм <sup>3</sup>	Марганец мг/дм <sup>3</sup>	Нитрит-ионы мг/дм <sup>3</sup>	Жесткость общая ммоль-экв/л
Р. Барнаулка (зима)	8,1±0,1	5,6±1,7	5,2±0,2	0,60±0,03	45±0,1	4,90±0,001	3,70±0,005	6,8±0,2
Р. Барнаулка (весна)	8,3±0,1	4,9±1,7	4,3±0,2	2,34±0,03	48±0,1	8,30±0,001	4,90±0,005	0,19±0,2
Колодезная вода (зима)	7,5±0,1	5,4±1,7	4,9±0,2	0,70±0,03	16±0,1	0,15±0,001	0,020±0,005	1,8±0,2
Колодезная вода (весна)	7,6±0,1	5,5±1,7	5,1±0,2	0,85±0,03	16±0,1	0,25±0,001	0,021±0,005	1,9±0,2
Величина допустимого уровня	Не более 6,5–8,5	Не более 15,00	-	Не более 0,3	Не более 350,0	Не более 0,1	Не более 3,3	Не более 10,0

Таблица 4

Результаты химического анализа исследования вод непитьевого назначения

Объект исследования	Водородный показатель (рН) ед.	Окисляемость мг/дм <sup>3</sup>	Щелочность мг/дм <sup>3</sup>	Железо мг/дм <sup>3</sup>	Хлориды мг/дм <sup>3</sup>	Марганец мг/дм <sup>3</sup>	Нитрит-ионы мг/дм <sup>3</sup>	Жесткость общая ммоль-экв/л
Р. Алей (утро)	7,9±0,1	3,9±1,7	5,1±0,2	1,5±0,03	38±0,1	3,90±0,001	3,5±0,005	2,1±0,24
Р. Алей (день)	7,9±0,1	3,9±1,7	5,1±0,2	1,5±0,03	35±0,1	3,80±0,001	3,9±0,005	1,9±0,24
Р. Алей (вечер)	8,0±0,1	4,0±1,7	5,1±0,2	1,6±0,03	37±0,1	3,80±0,001	4,0±0,005	2,0±0,24
Р. Барнаулка (утро)	8,0±0,1	3,57±1,7	5,0±0,2	1,9±0,03	43±0,1	4,9±0,001	5,5±0,005	2,5±0,24
Р. Барнаулка (день)	7,9±0,1	4,7±1,7	5,0±0,2	1,7±0,03	40±0,1	4,5±0,001	5,6±0,005	2,6±0,24

### Выводы:

1. При определении показателей химического состава вод выявлено превышение нормируемых показателей в колодезной воде (Рубцовск), р. Барнаулке (Барнаул) и р. Алей (Рубцовск).

2. Вода из водонапорной башни (Камень-на-Оби), скважины (Камень-на-Оби), водопроводная вода (Барнаул, Рубцовск), сточная вода (Камень-на-

Оби), удовлетворяли санитарно-гигиеническим требованиям.

3. По совокупности данных по непитьевым водам можно сделать вывод, что вода из Камня-на-Оби относится к условно чистой; слабо загрязненная вода в Рубцовске, вода р. Барнаулки, превысившая химические показатели в несколько раз, является очень загрязненной.

## Библиографический список

1. Оноприенко М. Г. Вода питьевая и здоровье. — 2002.
2. Астюк Н. М. Новая целевая программа по улучшению экологии Оби // Экология производства. — 2007. — №2.
3. Онищенко Г. Г. Проблемы питьевого водоснабжения населения России в системе международных действий по проблеме «Вода и здоровье. Оптимизация путей решения» // Питьевая вода Сибири 2006 : материалы III науч.-практ. конф., 18–19 мая 2006 г. — Барнаул, 2006.
4. Алексеев Л. С. Контроль качества воды. — М., 2004.
5. ПНД Ф 14.1;2;4.154–99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод.
6. ПНД Ф 14.1;2;3;4.121–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом.
7. ГОСТ Р 52963–2008. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.
8. ГОСТ Р 52407–2005. Методы определения жесткости воды.
9. ГОСТ 4245–72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.
10. ГОСТ 4974–72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.
11. ПНД Ф 14.1;2.50–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах.
12. ПНДФ 15:12.3-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса.