

## Л е к ц и я 6. Окисляемость природных вод

В природных водах обнаружено несколько тысяч органических веществ разных химических классов и групп.

Органические соединения природного (гуминовые вещества, различные амины) и техногенного (поверхностно-активные вещества) происхождения способны изменять органолептические свойства воды - запах, привкус, окраску, мутность, способность к пенообразованию, пленкообразование. В то же время огромное число органических соединений весьма неустойчивы и склонны к непрерывным изменениям, поэтому непосредственное определение концентрации органических веществ в питьевой воде затруднительно. Их содержание принято характеризовать косвенным путем, определяя, например, окисляемость питьевой воды.

Большинство сложных химических и биохимических процессов, протекающих в водоемах, относится к окислительно-восстановительным.

Окисляемость воды - условная величина, характеризующая загрязнение воды. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления примесей, содержащихся в 1 л воды.

В поверхностных водах органические вещества находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Последние в обычном анализе отдельно не учитываются, поэтому различают окисляемость фильтрованных (растворенные органические вещества) и нефилтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Величины окисляемое<sup>TM</sup> 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 л), исключение представляют воды нефтяных месторождений и 62 грунтовые воды, питающиеся за счет болот. В чистых родниковых и артезианских водах окисляемость обычно составляет не более 2,0 мгО<sub>2</sub>/л. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2-3 мгО<sub>2</sub>/л, реки равнинные - 5-12 мгО<sub>2</sub>/л, в болотных водах, в некоторых случаях, окисляемость достигает 400 мЮ<sub>2</sub>/л.

Окисляемость природных, особенно поверхностных, вод не является величиной постоянной. Повышенная окисляемость воды свидетельствует о загрязнении источника, поэтому величина окисляемое<sup>TM</sup> является важной гигиенической характеристикой воды.

Окисляемость незагрязненных поверхностных вод проявляет довольно отчетливую физико-географическую зональность (табл. 10).

Т а б л и ц а

10 Физико-географическая зональность природных вод

Окисляемость	мгОЛ	Зона
Очень малая	0 - 2	Высокогорье
Малая	2 - 5	Горные районы
Средняя	5 - 10	Широколиственные леса, степи, полупустыни и пустыни, тундра
Повышенная	15 - 20	Северная и южная тайга

Восстановители органического происхождения могут быть разрушены путем химического (ХПК) или биохимического (БПК) окисления. В случае химического окисления применяют различные окислители, например: дихромат-, иодат-, перманганат-ионы. В этом случае говорят о перманганатной, иодатной или дихроматной окисляемостью<sup>TM</sup>.

Классификация окисляемости воды представлена на рис. 4.

### ОКИСЛЯЕМОСТЬ

**Общая окисляемость** - количество восстановителей преимущественно органического происхождения, содержащихся в 1 л воды.

**ХПК** (химическое потребление кислорода) - количество кислорода, необходимое для окисления органических примесей 1 л сточной воды до  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ . ХПК можно рассчитать (теоретическая величина ХПК) и определить (экспериментальная величина ХПК). ХПК рассчитывается по стехиометрическому уравнению.

Пример. *Определить ХПК сточной воды, содержащей 1 г уксусной кислоты, 1 г пропановой кислоты в 1 л воды.* Дано:  $m(CH_3COOH) = 1$  г,  $m(CH_3CH_2COOH) = 1$  г,  $V(H_2O) = 1$  л,

$XPK_{\text{общ}} = ?$

Р е ш е н и е

$XPK_{\text{общ}} = 1,5135 + 1,068 = 2,5815 = 2581,5 \text{ мгО}_2/\text{л}$ . Ответ:  $XPK_{\text{общ}} = 2581,5 \text{ мгО}_2/\text{л}$ .

$XPK_{\text{ЭКСП}}$  определяется окислением данной примеси дихроматом или иодатом калия в кислой среде.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования величина  $XPK$  не должна превышать  $15 \text{ мгО}_2/\text{л}$ ; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина  $XPK$  до  $30 \text{ мгО}_2/\text{л}$ .

В программах мониторинга  $XPK$  используется в качестве меры содержания органического вещества в пробе, которое подвержено окислению сильным химическим окислителем.

$XPK$  применяют для характеристики состояния водотоков и водоемов, поступления бытовых и промышленных сточных вод (в том числе и степени их очистки), а также поверхностного стока.

Для вычисления концентрации углерода, содержащегося в органических веществах, значение  $XPK$  ( $\text{мгО}_2/\text{л}$ ) умножается на 0,375 (коэффициент, равный отношению количества вещества эквивалента углерода к количеству вещества эквивалента кислорода).

**Частичная окисляемость.** Характеризует меру наличия в воде легкоокисляемых органических и неорганических веществ. Это общая концентрация кислорода, соответствующая количеству перманганат-иона ( $MnO_4^-$ ) потребляемому при обработке данным окислителем пробы воды. Этот параметр в основном предназначен для оценки качества водопроводной воды. Повышенные значения перманганатной окисляемости свидетельствуют о содержании в воде легко окисляющихся органических соединений, многие из которых отрицательно влияют на печень, почки, репродуктивную функцию организма.

По СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой воды перманганатная окисляемость не должна превышать  $5 \text{ мгО}_2/\text{л}$ .

Для характеристики качества воды определяют также биохимическое потребление кислорода - БПК. Как в природных, так и сточных водах имеются микроорганизмы, которые расходуют кислород для поддержания своих процессов жизнедеятельности (рост, развитие, размножение, питание). Органические вещества, которые окисляются микроорганизмами в аэробных условиях, называются **биоразлагаемыми**.

Количество растворенного кислорода, необходимое для окисления всех биоразлагаемых органических веществ в воде, назы-

вают **биохимическим потреблением кислорода** (БПК), т.е. этот показатель равен объему кислорода, который был бы потреблен, если бы вся органическая среда, содержащаяся в 1 л воды, была бы окислена бактериями и простейшими одноклеточными организмами. При низких значениях этого показателя водные формы жизни находятся под угрозой.

Суммарное количество кислорода, израсходованное на процессы окисления биоразлагаемых органических веществ до начала процесса нитрификации, отвечает полному биохимическому потреблению кислорода (**БПК<sub>полн</sub>**). Количество кислорода, расходуемое на окисление аммонийного азота до нитритов и нитратов, при определении БПК<sub>полн</sub> не учитывается.

Чаще используют величину БПК<sub>5</sub> - это количество кислорода, расходуемое на биохимические процессы в течение 5 суток. В поверхностных водах величины БПК<sub>5</sub> изменяются обычно в пределах  $0,5-4 \text{ мгОг/л}$  и подвержены сезонным и суточным колебаниям (табл. 11).

**Т а б л и ц а 11**

Величины БПК<sub>5</sub> в водоемах с различной степенью загрязненности

Степень загрязнения (классы водоемов)	ПК <sub>5</sub> , гО <sub>2</sub> /л
Очень чистые	,5-1,0
Чистые	,1 - 1,9
Умеренно	,0-2,9
загрязненные	,0-3,9
Загрязненные	,0-10,0
Грязные	,0-10,0
Очень грязные	10,0

Сезонные изменения зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода. При повышении температуры на 10°C скорость процесса биохимического потребления кислорода увеличивается в 2-3 раза. Влияние начальной концентрации кислорода связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой кислородный оптимум для развития в целом и для физиологической и биохимической активности.

Для водоемов, загрязненных преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами, БПК<sub>5</sub> составляет обычно около 70% БПК<sub>полн</sub>

В зависимости от категории водоема величина **БПК<sub>5</sub>** регламентируется следующим образом: не более 3 мгСб/л для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мгО<sub>2</sub>/л для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования. Для морей (I и II категории рыбохозяйственного водопользования) пятисуточная потребность в кислороде (**БПК<sub>5</sub>**) при 20°C не должна превышать 2 мгСб/л.

Определение БПК<sub>5</sub> в поверхностных водах позволяет оценить содержание биохимически окисляемых органических веществ, условия обитания гидробионтов и используется в качестве интегрального показателя загрязненности воды.

Разность между ХПК и БПК характеризует наличие примесей, не окисляющихся биохимическим путем, и количество органических веществ, идущих на построение клеток микроорганизмов. Для бытовых сточных вод БПК<sub>полн</sub> составляет 85-90% от ХПК. Используя соотношение этих величин, можно подобрать наиболее эффективные методы очистки. Если  $\frac{БПК_{полн}}{ХПК} > 0,5$ , то это

указывает на возможность применения биохимической очистки сточной воды, если  $\frac{БПК_{полн}}{ХПК} < 0,5$ , то в этом случае наиболее эф-

фективны химические или физико-химические методы.

Содержание в воде растворенного кислорода тесным образом связано с нормальным развитием и существованием большинства водных организмов. Концентрация растворенного кислорода - один из показателей санитарного состояния водоема - и является *основой определения биохимического потребления кислорода*. Легкоокисляемые органические вещества, неорганические восстановители используют растворенный в воде кислород на окислительные процессы. Создающиеся при этом анаэробные условия способствуют формированию газов с неприятным запахом, возрастанию агрессивности воды по отношению к бетону и металлам. Кислород интенсифицирует процессы коррозии металлов, поэтому в водах, которые используются для теплоэнергетических

систем, количество растворенного кислорода должно быть строго нормированным.

Содержание растворенного кислорода в воде является одним из основных факторов существования водных организмов, например, рыб. Наиболее благоприятна для жизни вода с 75%-ным насыщением от полной растворимости кислорода, хотя некоторые виды рыб могут существовать при 30%-ном насыщении. При низком содержании кислорода усиливается токсическое действие вредных веществ. Пересыщение воды кислородом также является неблагоприятным.

Основными источниками растворенного кислорода являются: воздух (в соответствии с парциальным давлением кислорода и температурой воды) и растительные организмы, которые выделяют кислород в процессе фотосинтеза.

Окисление некоторых примесей воды, гниение органических остатков, брожение, дыхание организмов понижают содержание кислорода в воде. Резкое уменьшение содержания кислорода в воде по сравнению с нормальным свидетельствует о ее загрязнении. При значительном преобладании процессов потребления может произойти полное исчерпание растворенного кислорода.

Растворимость кислорода в воде невелика. При температуре, близкой к нулю, может раствориться 14,7 мг/л. При обычных летних температурах речной воды растворимость не превышает 8-9 мг/л. Содержание растворенного кислорода в незагрязненных водоемах зависит от времени года и может меняться даже в течение дня (табл. 12).

**Таблица 12**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ ПО МЕТОДУ КУБЕЛЯ**

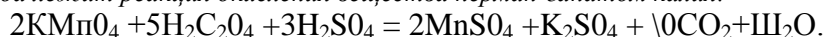
Среднее

Время года	Растворенный в воде кислород, мО <sub>2</sub> /л	Степень насыщения кислородом, %	БПК, мО <sub>2</sub> /л
Лето	7,9	90	2,2
Осень	10,1	86,5	2,1
Зима	6,9	47,0	1,9

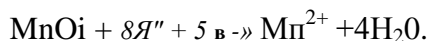
Перманганатная окисляемость позволяет установить содержание в воде легкоокисляемых органических веществ.

Метод объемного анализа, в котором используются растворы перманганата калия известной концентрации, называется перманганатометрией.

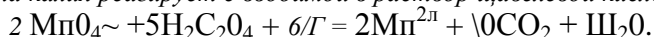
В основе метода лежит реакция окисления вещества перманганатом калия:



Окисляемость определяют в пробе водопроводной воды. Присутствующие в воде органические вещества окисляются перманганатом калия в кислой среде в течение установленного «стандартного» времени при кипячении. Количество  $\text{KMnO}_4$  берется заведомо в избытке, чтобы после кипячения частично сохранилась окраска перманганата. Перманганат калия, будучи сильным окислителем, реагирует с присутствующими в воде восстановителями. Марганец изменяет при этом свою степень окисления с +7 до +2, т.е. восстанавливается:



Избыток перманганата калия реагирует с вводимой в раствор щавелевой кислотой:

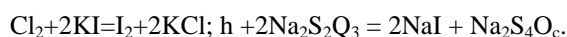


Щавелевую кислоту, которая не вступила в реакцию, титруют перманганатом калия.

Ход работы. Мерным цилиндром отбирают 100 мл водопроводной воды, и эту пробу наливают в коническую колбу емкостью 250 мл. В эту же колбу добавляют 5 мл раствора серной кислоты (1:3) (отмерить мерным цилиндром) и из бюретки приливают точно 20,0 мл рабочего раствора перманганата калия (0,01н).

В колбу помещают 2-3 стеклянных шарика или осколка фарфоровой посуды и, накрыв колбу часовым стеклом или воронкой, нагревают на газовой горелке жидкость до кипения, кипятят в течение 10 минут с момента закипания. Часть прибавленного перманганата калия расходуется при кипячении на окисление орга-

до йода, который титруют раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом:



Определению мешают взвешенные и органические вещества, нитриты,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Точность определения в области  $>1$  мг  $\text{O}_2$ /л составляет 0,5-1%. Для концентрации  $\sim 0,5$  мг  $\text{O}_2$ /л ошибка равна 10-20%. Эта методика позволяет определять количество растворенного кислорода более 0,05 мг  $\text{O}_2$ /л.

Ход работы. В калиброванную склянку с пробкой отобрать пробу водопроводной воды до краев, чтобы под пробкой отсутствовали пузырьки воздуха. Поместить склянку в фарфоровую чашку и вливать в нее из пипеток, погружая их концы почти до дна, 1 мл смеси гидроксида калия с йодидом калия и 1 мл хлорида марганца (II). Закрыть склянку, взболтать и оставить стоять, пока осадок гидроксидов марганца не осядет на дно, а жидкость над осадком не станет прозрачной. После этого прилить, погружая конец пипетки почти до дна склянки, 5 мл концентрированной соляной кислоты и, закрыв склянку пробкой, взболтать ее, пока осадок не растворится. Перелить жидкость из склянки в большую коническую колбу и титровать выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до лимонно-желтой окраски, а затем, прибавив две пипетки раствора крахмала, продолжить титрование до исчезновения синей окраски.

Расчет. При расчете необходимо из объема взятой пробы  $V$ , вычесть суммарный объем  $V_2$  прибавленных реактивов ( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{KOH} + \text{KI}$ ), вытеснивший соответствующий объем воды.

Содержание кислорода вычисляется по формуле

где  $X$  - количество мг кислорода в 1 литре воды;

$V$  - количество мл раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование;

$8$  - эквивалент кислорода;

$N$  - эквивалентная концентрация раствора тиосульфата натрия, г-экв/л.