

# ЛЕКЦІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД

В Україні якість природних вод визначається ДСТУ 4808:2007.

## 1 Показники якості природних вод

1. Завислі речовини — це тверді речовини, що складаються із частинок глини, піску, мулу, суспензних органічних та неорганічних речовин, планктону та різних мікроорганізмів. Вміст завислих речовин вимірюється у мг/дм<sup>3</sup>. Завислі тверді домішки мають умовний діаметр  $>1 \cdot 10^{-4}$  мм.

### 2. Мутність та прозорість.

Мутність води викликана наявністю тонкодисперсних домішок, обумовлених нерозчинними чи колоїдними неорганічними і органічними речовинами. Мутність визначається візуально, її описують. Найчастіше вимірюють мутність за допомогою нефелометра — нефелометричні методи (НЕФ). Визначають по каоліну, якщо дуже мутні води — по фармозину.

Прозорість, міра прозорості — це висота стовпа води, при якій можна спостерігати білу пластину, що опускається у воду, що має певні розміри — диск Секки, або вирізають на певному папері шрифту певного розміру — шрифту Снелека.

3. Запах — визначається органолептично — за допомогою відчуттів людини. По характеру запах поділяють на дві групи:

- природного походження;
- штучного походження.

Інтенсивність запаху визначається по шестибальній шкалі (0 — запаху немає). Запахи штучного походження називають по речовині, що міститься у воді — наприклад, бензолний.

4. Смак та присмак. Інтенсивність визначається по ГОСТу і оцінюється по шестибальній шкалі. Розрізняють чотири види смаку:

- солоний;
- гіркий;
- солодкий;
- кислий.

Найбільш поширений солоний смак, зумовлений наявністю NaCl, що розчиняється у воді; гіркий — MgSO<sub>4</sub>; кислий — надлишком вільного CO<sub>2</sub>.

Поріг сприйняття сольового розчину (відчуття солі):

Речовина	Розмірність, мг/дм <sup>3</sup>
NaCl	165
CaCl <sub>2</sub>	470
FeCl <sub>2</sub>	0.35
MgSO <sub>4</sub>	250
FeSO <sub>4</sub>	1.6
NaHCO <sub>3</sub>	450

5. Кольоровість — характеризує інтенсивність забарвлення води. Виражається у градусах платиново-кобальтової шкали. Кольоровість природних вод зумовлена головним чином наявністю гумусових речовин і сполук Fe(III).

При цвітінні водойм, в залежності від видів організмів, вода може мати різний колір:

- світло-зелений — розвиток водоростей із групи протокових;
- зеленувато-бурий — діатомові водорості;
- темно-бурий — пирідинові водорості;
- ізумрудно-зелений — синьо-зелені водорості.

6. Мінералізація — сумарний вміст всіх знайдених при хімічному аналізі води мінеральних речовин.

Питома електропровідність природних вод варіює від 30-1500 мкСм/см (Сіменси/см).

Межа прісних вод — 1 г/дм<sup>3</sup> встановлюється у зв'язку з тим, що при мінералізації більше цього значення смак води неприємний.

Межа між сольонуватими і солоними водами прийнята на тій основі, що при мінералізації близько 25 г/кг температура замерзання води і температура найбільшої густини морської води співпадають.

Межа 50 г/кг між солоними водами і розсолами зумовлена тим, що солоності більше цього значення не буває у морях.

7. Електропровідність — числове вираження здатності водного розчину проводити електричний струм.

8. Твердість води — зумовлена наявністю у воді йонів Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Загальний вміст Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> більший, ніж інших йонів, тому враховуються лише їх йони.

Твердість буває:

- карбонатна — тимчасова (усувається кип'ятінням);
- не карбонатна — постійна.

Карбонатна — наявність гідрокарбонатів, постійна — наявність сульфатів та хлоридів. Твердість виражається у ммоль/дм<sup>3</sup>. Міжнародні норми якості не нормують твердість, а нормують загальний вміст Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>.

Лужність — сумарна концентрація аніонів слабких кислот і гідроксильних йонів, що містяться у воді. Лужність виражається у ммоль/дм<sup>3</sup>.

В залежності від наявних аніонів слабких кислот розрізняють лужність:

- бікарбонатна;
- карбонатна;
- гідратна;
- фосфатна;
- силікатна;
- гуматна.

В природних водах майже завжди лужність визначається бікарбонатами, то для таких вод загальну лужність приймають рівною карбонатній твердості.

## 2 Іонізовані домішки природних вод

- Йони Na<sup>+</sup> та K<sup>+</sup> не утворюють розчинних солей, не підлягають гідролізу — відносяться до важкорозчинних у воді.
- Йони Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup> визначають твердість, мінімальна їх кількість у воді — 100 мг, максимальна — 200 г.
- Йони NH<sub>4</sub><sup>+</sup> у воді утворюються при розпаді органічних речовин, поступають у воду із стічних вод.

Присутність висококонцентрованого кисню O<sub>2</sub> призводить до окиснення сполук азоту у воді до нітрат-йонів; при недостатчі кисню — відновлення азотвмісних речовин до йонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

- Йони Fe<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup> знаходяться у підземних водах, Fe<sup>3+</sup> — у поверхневих водах.
- Йони Mn<sup>2+</sup> — схожі на іони Fe<sup>2+</sup>. Ці іони знаходяться у воді посезонно.

- Бікарбонат йони  $\text{HCO}_3^-$  — одні з найважливіших йонів, що знаходяться у воді. З ними пов'язане поняття «вуглекислотна рівновага».

Вода з фактичним вмістом  $\text{CO}_2$ , що дорівнює його розрахунковому вмісту по рівнянню, називається стабільною.

При вмісті  $\text{CO}_2$  більше рівноважної концентрації, його надлишок здатний викликати розчинення  $\text{CaCO}_3$  при контакті з водою. Таку воду називають агресивною.

При недостатці  $\text{CO}_2$  в порівнянні з рівноважною концентрацією буде спостерігатися розпад частини бікарбонатних іонів з утворенням додаткової кількості карбонатних іонів і виділенням із системи твердої фази  $\text{CaCO}_3$ . Така вода називається нестабільною.

- Хлорид йони;
- Сульфат йони — при високій концентрації органічних речовин і важкому доступі до кисню сульфат йони легко відновлюються до елементарної сірки (S) або  $\text{H}_2\text{S}$ . Вода тут має неприємний запах — загниває.
- Кремнієва кислота — поширена у природних водах. У підземних водах силікатів більше, ніж у поверхневих.

### **3 Природні органічні сполуки (ПОС)**

ПОС — є важливим компонентом природних вод. ПОС можуть контролювати рух слідових металів. ПОС заважають осадженню колоїдних частинок; вони є їжею для мікроорганізмів; ПОС при дезинфекції води утворюють токсичні хлор-органічні сполуки.

Видалення ПОС як прекурсору вторинних продуктів забруднення води мають велике значення, так як глибина видалення ПОС визначає так звану біологічну стабільність води.

Основним компонентом в природних водах органічних речовин є гумусові, роль яких у формуванні якості питної води є важливою.

Глибина видалення гумусових речовин залежить:

- витрати окисника при знезараженні води;
- кількості хлор-органіки в питній воді.

Основним джерелом утворення гумусових речовин є ґрунти. Їх утворення зумовлене тим, що в природі вуглеводи та аміни рослинних залишків підлягають швидкому розкладу мікроорганізмами — утворюються гумусові речовини.

Гумусові речовини складаються із гумінових і фульвокислот.

Гуміни — залишок, що не вилучається із ґрунту, який нерозчинний при будь-якому значенні рН.

Гумінові кислоти — фракція, яка розчиняється при рН менше 2.

Фульвокислоти (кренові апокренові) — фракція, яка розчинна майже у всьому діапазоні рН.

Джерелом екстракції для гумусових речовин є торф, буре вугілля.

Гумінові кислоти є високомолекулярними сполуками і містять у складі ароматичне ядро та азотовмісні органічні сполуки як у циклічних формах, так і в периферійних. Гумінові кислоти можуть мати відновні властивості. Молекула гумінової кислоти — продукт конденсації ароматичних сполук з продуктами розпаду білка за участі речовин вуглеводневих груп.

Гумінові кислоти різного походження не ідентичні. По мірі переходу від підзолистих ґрунтів (чорноземи) вміст карбону та кисню у гумінових кислотах зменшується. Для різних типів ґрунтів гумінові кислоти по-різному поведуть себе по відношенню до окисників, коагуляції, сорбції, адже ступінь окиснення цих речовин визначається співвідношенням їх гідрофільних і гідрофобних властивостей.

Гумінові кислоти різних ґрунтів розрізняються за оптичними властивостями: тон забарвлення гумінових кислот коливається від світло-бурого (червоноземи) до темно-бурого кольору чорнозему. Різний колір пояснюється різним вмістом хромоформних груп в структурі молекули (C - O, C = C, C = O). Різний вміст груп пояснює різне забарвлення природної води.

Фульвокислоти — високомолекулярні сполуки, для яких характерний понижений (менше 50 %) вміст карбону; вони володіють легкою розчинністю у воді, спирті, лузі, солі легко розчиняються у воді. За низьких концентрацій ці речовини мають слабо жовтий колір, в концентрованому розчині — оранжево-жовтий колір.

Для фульвокислот характерна висока розчинність у більшості утворених ними солей, а саме солей  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  та утворених комплексних сполук з  $Fe^{2+}$  та  $Al^{3+}$ , розчинних за певних умов реакції середовища. А це дуже суттєвий момент для очищення води, зокрема для її найважливішої стадії – коагуляційної обробки.

Важкість молекул гумусових речовин визначає ряд важливих фізико-хімічних властивостей:

- ступінь дисперсності;
- стійкість до окиснення, сорбції;
- стійкість до коагуляційної дії електролітів.

Найбільшою стійкістю до коагуляційної дії електролітів володіють фульвокислоти та гумінові кислоти із підзолистих ґрунтів. Найменш стійкими є гумінові кислоти з чорноземів. Проміжне положення займають гумінові кислоти із темно-сірого лісового ґрунту. Все це надзвичайно важливо при створенні технології очищення води і оцінці ефективності методу коагуляції.

Стійкість гумінових речовин до окиснення і абсорбції підвищується у ряді:

*Гумінові кислоти → колоїдно розчинні фульвокислоти → істинно розчинні фульвокислоти*

Відомості про характер органічних сполук, що містяться у воді, можна отримати, порівнюючи співвідношення між кольоровістю і окислюваністю цієї води. Підвищене значення цього співвідношення свідчить про переважання у воді стійких гумусових речовин болотного

походження, а знижене – про переважання гумусових речовин планктонного походження.

Приклад: зміна планктонного походження в р.Дніпро: в грудні – підвищене свіввідношення (висока кольоровість, низька окислюваність тому, що йде грудневе танення снігів в Поліссі), в січні – знижене (висока кольоровість і висока окислюваність) – звідси і різні підходи до технології водоочищення.

Окислювально-відновний потенціал (ОВП) – міра хімічної активності елементів і їх сполук в оборотних хімічних процесах, які пов'язані зі зміною зарядів іонів в розчинах. ОВП відомий також під назвою редокс-потенціал, позначається латинськими буквами Eh і має розмірність мВ.

Значення ОВП будь-якої хімічної сполуки тим більше, чим більше концентрація компонентів, які віддають свої електрони, по відношенню до концентрації компонентів, які приймають ці електрони.

Вода – складна хімічна сполука, що містить різні домішки. Всі ці домішки також володіють різними хімічними потенціалами і виступають менш активними окисниками або відновниками, ніж кисень і водень. Значення ОВП природної води знаходиться в межах від -400 до +700 мВ, що пояснюється протіканням в воді різних окисно-відновних реакцій. Значення показника ОВП в деякій мірі характеризує хімічний склад води.

ОВП води може бути вимірний шляхом використання нормального водневого електрода і інертного електрода (наприклад, платинового).

Залежно від значення ОВП розрізняють кілька основних ситуацій, що зустрічаються в природних водах:

1. Окислювальна. Характеризується значеннями ОВП  $\geq 100-150$  мВ, присутністю у воді вільного кисню, а також цілого ряду елементів у вищій формі своєї валентності ( $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mo}^{6+}$ ;  $\text{As}^{5-}$ ;  $\text{V}^{5+}$ ;  $\text{U}^{6+}$ ;  $\text{Sr}^{4+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ). Дана ситуація найчастіше зустрічається в поверхневих водах.

2. Перехідна окислювально-відновна. Визначається величинами ОВП від 0 до +100 мВ, нестійким геохімічним режимом і перемінним вмістом сірководню і кисню. У цих умовах протікає як слабе окислювання, так і слабе відновлення цілого ряду металів.

3. Відновлювальна. Характеризується значеннями ОВП < 0. Типова для підземних вод, де присутні метали низьких ступенів валентності ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Mo}^{4+}$ ;  $\text{V}^{4+}$ ;  $\text{U}^{4+}$ ), а також сірководень.

ОВП залежить від температури і взаємопов'язаний з рН. ОВП є в певних ситуаціях параметром контролю якості води. Зокрема тому, що дозволяє оцінити ефективність знезараження води.

Фракція	Абревіатура	Клас органічних сполук
Гумінові кислоти	НА	Порція гумінових речовин, осідає при рН 1
Гідрофобні кислоти	НОА	Грунтові фульвокислоти, С5-С9 аліфатичні карбоксильні кислоти; 1 і 2 кільцеві феноли.
Гідрофобні основи	НОВ	Порція гумінових речовин, затримується смолою ХАД-8 при рН~7, які можуть бути змиті НСІ; 1 і 2 кільцеві ароматичні аміни, виключаючи піридин, протеїноподібні речовини.
Нейтральні гідрофобні сполуки	НОН	Суміш вуглеводнів; > С5 аліфатичні спирти; аміді, ефіри, кетони; альдегіди, довголанцюгові (> С9) аліфатичні карбонові кислоти і аміни, > 3 - кільцеві ароматичні карбонові аміни.
Гідрофільні кислоти	НІА	> С5 аліфатичні карбоксильні кислоти; поліфункціональні карбоксильні; суміш різних гідрокси-кислот.
Гідрофільні основи	НІВ	Амфотерні протеїноподібні матеріали, що містять аліфатичні амінокислоти, аміноцукри, пептиди і протеїни; > С9 аліфатичні аміни; піридин.
Гідрофільні нейтральні сполуки	НІН	Коротколанцюгові аліфатичні аміни; спирти; альдегіди; ефіри; кетони; > С5 аліфатичні аміді; поліфункціональні спирти; вуглеводні; циклічні аміді; полісахариди.



Присутність у воді природних органічних сполук (ПОС) в значній мірі визначає технологію водопідготовки. При цьому істотне значення має визначення частки ПОС або розчиненого загального органічного вуглецю (РЗОВ), який біологічно розкладається або є доступним. Біодоступність ЗОВ – досить важливий фактор, що впливає на якість води в розподільчих системах водопостачання. Присутність ПОС в біодоступній формі в питній воді може призводити до неприємного запаху і смаку, бути причиною утворення токсичних речовин знезараження (тригалоїдметани і галоїдоцтові кислоти), обумовлювати біообростання систем водопостачання.

У природних водах з високою колірністю, до яких відносяться і води басейну Дніпра, гумусові речовини становлять 50 – 90 % ПОС. Вміст органічних речовин в природній воді визначається за наступними інтегральними показниками:

- хімічне споживання кисню (ХСК) — визначається з використанням біхромату калію — біхроматна окисненість або перманганату калію — перманганатна окисненість. Розмірність — мгО/дм<sup>3</sup>.
- біохімічне споживання кисню (БСК) — визначає зниження органіки у воді в результаті біохімічних процесів протягом 5 днів (БСК-5) або 20 днів (БСК-20). Розмірність — мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.
- вміст загальної органіки — визначається згорянням зразка води. Розмірність — мгС/дм<sup>3</sup>.

В складі біологічно доступного вуглецю розрізняють два типи біорозкладаючого органічного вуглецю:

- вуглець, що біологічно розкладається;
- асимілюючий органічний вуглець.

Вуглець, що біологічно розкладається — тверда частина карбону, яка мінералізується гетерофазними мікроорганізмами. Його визначають за різницею між початковою та кінцевою концентрацією загальної органіки.

Асимілюючий органічний вуглець — та частина біологічно доступного вуглецю, яка перетворюється в кліткову мікрмасу.

Для поверхневих джерел централізованого водопостачання роль ПОС важлива. Для Дніпра характерна висока концентрація ПОС по ХСК (до 60-70 мгО/дм<sup>3</sup>). В процесі коагуляції максимально можна видаляти 50-65 % ПОС. Залишковий вміст загального вуглецю в басейні Дніпра від 3 до 7.8 мг/дм<sup>3</sup>.

При оцінці вмісту ПОС необхідно мати дані про розподіл фракцій по масі, яка частка ароматичних сполук в складі ПОС, відношення гідфільного-гідрофобного балансу.

Це можна визначити по так званій SUVA. Величина SUVA — величина абсорбції при довжині хвилі 254 нм поділена на вміст загального органічного вуглецю. Параметр SUVA є показником ароматичності органічних речовин.

Вважається, що величина  $SUVA = 4 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$  і вище в складі ПОС домінують гідрофобні органічні сполуки з високою молекулярною масою. При значній SUVA менше  $3 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$  переважають гідрофільні сполуки, у воді з величиною SUVA від 2 до  $4 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$  — суміш гумусових та негумусових сполук. Якщо  $SUVA = 2 \text{ дм}^3/(\text{м} \cdot \text{мг})$  і менше — речовини негумусової природи. Невисокі значення SUVA говорять про те, що у воді містяться органічні сполуки гідрофільного характеру з низькою молекулярною масою.

На основі цієї градації можна очікувати високу, середню та низьку ступінь видалення загального органічного вуглецю. Відомо, що гідрофобна і високомолекулярна фракція ПОС добре видаляється у процесі коагуляції і є більш суттєвим прекурсором утворення вторинних продуктів знезараження, ніж гідрофільна фракція.