

XV Региональная научно-практическая конференция
школьников «Балтийский регион вчера, сегодня, завтра»

**Влияние антигололедных реагентов на
состояние окружающей среды
Санкт-Петербурга**

Авторы:

Вирабян Давид Григорович,
Соколов Андрей Юрьевич.

ГБОУ СОШ №77, с углубленным
изучением химии, 11 класс

Руководитель:

Кудрявцева Татьяна Петровна
- методист ДДТ Петроградского района.

Научный консультант:

Величко Анна Николаевна - аспирант,
ассистент кафедры
инженерной защиты
окружающей среды СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Санкт-Петербург

2015 г

Содержание

Введение.	3
1. Обзор видов антигололедных реагентов и степени их воздействия на окружающую среду.	4
1.1 Состав и правила безопасного применения антигололедных смесей.	4
1.2 Определение степени токсичности реагентов их компонентов.	8
2. Исследование влияния антигололедных реагентов на окружающую среду.	10
2.1 Биологическое тестирование (метод).	10
2.1.1 Описание метода.	10
2.1.2 Методика работы.	11
2.1.3 Выбор местоположения отбора проб.	14
2.1.4 Результат визуального биотестирования антигололедных реагентов на токсичность.	14
2.1.5 Результат тестирования антигололедных реагентов на приборе Биотестер-2.	16
2.1.6 Тестирование проб на приборе Биотестер-2.	16
2.2 Химический анализ.	17
2.2.1 Методика работы.	17
2.2.2 Результаты и обсуждение.	25
3. Выводы и рекомендации.	26
4. Использованные источники.	26

Введение.

Экологическая ситуация в Санкт-Петербурге, как и в других мегаполисах страны, далека от идеальной. Такие негативные факторы, как загрязнённость воздуха автомобильными выхлопами и песчано-солевой пылью, перенаселённость, шум, ежедневные стрессы – приводят к ухудшению качества жизни в городе и состояния здоровья петербуржцев. Экологическое состояние реки Невы, Финского залива является неудовлетворительным. Одним из основных загрязняющих факторов является использование антигололедных реагентов на улицах нашего города. Как только речь заходит об антигололедных реагентах, пешеходы начинают жаловаться на испорченную верхнюю одежду и обувь, а водители вспоминают грязную жижу, летящую из-под колес, и изъеденные коррозией кузова. Различные вещества, которыми обрабатываются дороги в зимний период, наносят колоссальный ущерб жителям города, фасадам зданий и дорожному покрытию. По словам специалистов столичных дорожно-коммунальных служб, занимающихся очисткой дорог, антигололедные реагенты уже давно стали практически экологически чистыми, а грязь на дорогах появляется из-за самих автомобилистов, которые привозят ее на колесах своих машин из пригорода. Однако эксперты утверждают, что антигололедные реагенты не так уж и безобидны для экологии и здоровья человека, а применение их может принести существенный вред экологии. Поэтому мы решили изучить эту проблему, используя для этого возможности лаборатории школы и лаборатории кафедры инженерной защиты окружающей среды СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Цель: Изучение влияния антигололедных покрытий, применяемых в Санкт-Петербурге на окружающую среду

Задачи:

- Изучение по литературным данным вопроса истории использования антигололедных реагентов
- Анализ материалов, регламентирующих состав и правила безопасного применения антигололедных смесей, определение степени токсичности их компонентов, и выявления причин нарушения норм и правил использования.

- Исследование токсичности растворов, существующих антигололедных реагентов, методом биологического тестирования.
- Экспериментальная оценка состояния водных объектов на территории Центрального, Петроградского и Курортного районов Санкт-Петербурга, методом биологического и химического тестирования. Для выявления степени экологического загрязнения на данных территориях
- Уведомление органов местного самоуправления об экологическом состоянии территорий, по результатам исследований на январь-февраль 2015 года.

1. Обзор видов антигололедных реагентов и степени их воздействия на окружающую среду.

1.1 Состав и правила безопасного применения антигололедных смесей.

Как только наступает зима и речь заходит об антигололедных реагентах, пешеходы начинают жаловаться на испорченную верхнюю одежду и обувь, а водители вспоминают грязную жижу, летящую из-под колес, и изъеденные

коррозией кузова. По словам специалистов столичных дорожно-коммунальных служб, занимающихся очисткой дорог, антигололёдные реагенты уже давно стали практически экологически чистыми, а грязь на дорогах появляется из-за самих автомобилистов, которые привозят ее на колесах своих машин из Подмосквья. Однако эксперты утверждают, что антигололёдные реагенты не так уж и безобидны для экологии и здоровья человека, а применение их может принести существенный вред экологии.

Антигололедные реагенты бывают жидким, твердыми и гранулированными, и имеют различный состав и химические свойства, но все они имеют одно общее свойство - понижать точку плавления снега. В снежную, слякотную погоду реагенты чаще всего используются твердые, а в сухую погоду, при гололеде – жидкие химические вещества. При попадании твердого антигололедного реагента на ледяную поверхность снега или льда, его кристаллы начинают активно поглощать влагу из окружающей среды. При переходе из твердой фазы в жидкую реагент начинает выделять тепло, которое и используется для топления снега. Образовавшаяся из растопленного снега, льда и реагента масса называется рассолом, имеющим температуру замерзания ниже температуры замерзания воды. Именно раствор антигололедного реагента пока его концентрация такова, растапливает лед и предотвращает возникновение гололедных образований. При этом лучшим является тот антигололедный реагент, который при наиболее низкой температуре расплавит большее количество снега и льда и окажет наименьшее действие на окружающую среду и материалы.

Если сравнивать между собой твердые и жидкие антигололёдные реагенты, то основное правило для твердых реагентов таково: их следует применять после уборки территории от снега. Жидкие реагенты, напротив, используют до выпадения осадков и желательнее при температуре от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже. Их распределяют с помощью механизмов и рекомендуют обрабатывать ими большие территории. Жидкие составы предпочтительнее брать для предупредительной обработки, так как при покрытии дороги с уже образовавшейся ледяной коркой подобными реагентами на некоторое время резко возрастает вероятность аварийной ситуации. И только после того, как лед расплавится, условия для движения автотранспорта становятся нормальными.

Эффективность антигололедных материалов зависит от многих факторов, основными из которых являются: температура замерзания и концентрация растворов, плавающая способность, расход реагентов, вязкость растворов,

коррозионная активность. Главное - знать: идеальных реагентов нет. У каждого существуют как свои плюсы, так и минусы.

Все антигололедные реагенты должны быть сертифицированы, иметь паспорт безопасности и быть безвредными для экологии и здоровья и удовлетворять следующим основным требованиям:

- Понижать точку замерзания воды при отрицательных температурах;
- Быстро взаимодействовать и плавить снежно-ледяные отложения;
- Не повышать скользкость дорожного покрытия до опасных значений;
- Не вызывать вредного воздействия на дорожные покрытия;
- Не угнетать зеленые насаждения;
- Не оказывать отрицательного влияния на металл, резину и кожу;
- Быть безвредными для здоровья человека и экологии

Кроме того, антигололедные реагенты должны обладать следующими свойствами:

- Не содержать компонентов, обладающих разрушительным действием на движимые и недвижимые объекты окружающей среды;
- Изготавливаться на основе безопасных экологических технологий;
- Не должны подавлять растворимость конструкционных строительных материалов под действием техногенных факторов риска;
- Иметь низкую коррозионную активность по отношению к металлоконструкциям и бетонным сооружениям;

Антигололедные реагенты имеют как свои плюсы, так и минусы. По своей сути - уже само название «антигололедный реагент» свидетельствует о том, что вещество вступает в некую химическую реакцию с окружающей средой т.е. ледяным покровом. Подобный химический процесс также зависит от ряда факторов, как внешних - природно-температурных, метеорологических, так и внутренних - химических. Ведь антигололедные реагенты вступают в химические реакции не только с обледеневшим дорожным покрытием, но и с побочными продуктами, такими, как моторные масла, пары бензина, солянки, выхлопных газов, а также технической солью, в большом количестве присутствующих на дорожном покрытии, компонентами почвы. Как

показали результаты многочисленных исследований, на сегодняшний день не существует практически экологически чистых антигололёдных реагентов.

Все антигололёдные реагенты согласно инструкции должны рассыпаться в местах потенциального скопления ледяного покрова в соответствующих пропорциях и консистенциях, процентное соотношение растворов которых должно строго дозироваться в соответствии с руководством использования того или иного реагента.

антигололедные реагенты, как и все химические реагенты, требуют большой осторожности при их использовании. Например, если применять их без учета климатических особенностей региона, а также в больших - не соответствующих норме - количествах, то результат может оказаться неожиданным.

Отличным примером вышесказанного может служить соль техническая и ее использование сверх положенной нормы. В случаях неграмотного применения подобного реагента, его большое количество на проезжих частях и тротуарах способно оказать негативное воздействие, как на резину автомобилей, так и на обувь пешеходов.

Именно поэтому, соль техническая, так же, как и прочие антигололедные реагенты, должны использоваться в строгом соответствии с существующими нормами.

Однако, на практике этого не происходит - эти реагенты разбрасываются повсюду в больших количествах, нанося непоправимый ущерб природной среде. Основным результатом применения этих реагентов являются несмываемые белые пятна-разводы на одежде, обуви и резиновых шинах автомобилей.

В некоторых странах - в Финляндии, Нидерланды и др. подобные антигололедные реагенты давно уже заменяют более экологически чистыми продуктами, такими как гранитной или мраморной крошкой, препятствующими скольжению, однако и эти методы имеют свои недостатки, такие, как стоимость самого материала (гранитный отсев стоит значительно дороже химических противоледных реагентов), требуемых на единицу площади для таяния обледеневшего покрытия, так и недостатки механического воздействия на транспортные средства, испорченное покрытие которых несет ощутимый урон владельцам автотранспортных средств.

В то же время некоторые эксперты отмечают, что гранитная крошка, которую дорожники сыплют в течение нескольких лет, никуда не девается. Ее сносит ветром на дороги, и потом она откладывается на дорожном полотне, что приводит к дополнительному истиранию дороги. Сама гранитная крошка истирается в пыль, превращаясь в ту же грязь.

1.2 Определение степени токсичности реагентов их компонентов.

Самый главный показатель безопасности того или иного вещества определяется его концентрацией, где бы это вещество ни находилось: в воде, в воздухе или на почве. Если говорить о антигололедных реагентах, то необходимо четко определить токсичность каждого из них, установить, где какие можно использовать. Например, ацетаты допустимо применять только на хорошо проветриваемых территориях и на возвышенностях, другие реагенты - только на аэродромах, третьи - на улицах города. Основное правило состоит в том, чтобы использовать реагенты при полном соблюдении гигиенических норм и необходимых технических условий. Например, для технической соли необходимо соблюдать дозировку -10 г/м². В лаборатории содержания автомобильных дорог РосдорНИИ исследовано более 15 веществ, входящих в состав реагентов, и оказалось, что практически все они в той или иной степени могут оказывать негативное воздействие не только на окружающую среду, но и на организм человека. Одна из основных проблем состоит в том, что реагенты часто используются без соблюдения гигиенических норм и необходимых технических условий.

На сегодняшний день существуют следующие антигололедные средства. Жидкие: хлористый кальций модифицированный (ХКМ), содержащий ингибитор коррозии, ацетат аммония модифицированный «Антиснег»-1 и ацетат калия модифицированный «Нордикс-П» (представляют собой соли или эфиры уксусной кислоты). Твердые: хлористый кальций, ингибированный фосфатами (ХКФ), Айсмелт (ХКНМ), хлористый магний модифицированный «Биомаг» и нитрат кальция, магния, мочевины (НКММ), соль техническая - NaCl.

2. Исследование влияния антигололёдных реагентов на окружающую среду.

2.1 Биологическое тестирование (метод).

Для определения степени негативного влияния антигололёдных реагентов на окружающую среду использовался метод биологического тестирования.

2.1.1 Описание метода.

Под биотестированием понимают приемы исследования, при котором о качестве среды, факторах, действующих самостоятельно или в сочетании с другими, судят по выживаемости, состоянию и поведению специально помещенных в эту среду организмов – тест-организмов. Тест-организм это специально выращенный в контролируемых условиях организм, для экспресс тест-реакций широко используются простейшие. Важными представителями которых являются инфузории. Они являются консументами всех водных экосистем. Метод анализа основан на способности инфузорий избегать неблагоприятных и опасных для жизнедеятельности зон и активно перемещаться по градиентам концентраций химических веществ в более

благоприятные зоны. Метод позволяет оперативно определять острую токсичность водных проб и предназначен для контроля токсичности природных, сточных, питьевых вод, водных вытяжек и пищевых продуктов.

Инфузория туфелька - хорошо изученная лабораторная культура, широко распространена в природе. Живет в пресных водоёмах. Это одноклеточное животное, наиболее сложное среди микроорганизмов по строению и функциям.

Универсальная реакция *Paramecium caudatum* на всякое внешнее раздражение - двигательная активность, которая чаще всего проявляется в изменении направления движения. Под влиянием механических и химических раздражителей инфузория прекращает нормальное движение передним концом вперед и переходит к попятному движению (реакция избегания). В редких случаях отмечается изменение скорости движения без изменения направления.

Гибель микроорганизмов - многоуровневый процесс, который имеет много фаз, поэтому о гибели инфузорий судят косвенно по исчезновению их подвижности в среде. К фазам процесса гибели следует отнести резкое снижение собственной подвижности и оседание их на дно.

К преимуществам инфузорий как тест-организма относятся:

1. неприхотливость в культивировании;
2. сочетает в себе как черты сильно усложнённой клетки, так и особенности самостоятельного организма со сложными формами поведения,
3. по чувствительности к ядам не уступает, а часто и превосходит другие тест-организмы.

2.1.2 Методика работы.

Оценка двигательной активности микроорганизмов проводилась с помощью микроскопа МБС-12, и при помощи прибора «Биотестер-2».

Прибор «Биотестер-2» - специализированный импульсный фотометр, способный контролировать в условных единицах концентрацию инфузорий в верхней части кюветы в окрашенных и мутноватых средах, он позволяет определять концентрацию живых движущихся клеток микроорганизмов типа инфузорий, используемых в качестве тест-организмов. «Биотестер-2» предназначен для реализации методик биологического тестирования,

применяемых при контроле загрязненности токсическими веществами водных проб. Методики определения токсичности различных сред, реализуемые на приборе, основаны на контроле хемотаксической реакции инфузории-туфельки - убления от опасного химического вещества. В чистую среду инфузории выплывают почти все за 15-20 мин. Чем токсичнее среда, тем меньше их выплывает. Относительное уменьшение выплывших в верхнюю часть кюветы инфузорий по сравнению с "контролем" и определяет индекс токсичности.

Подготовка инфузорий к опыту.

Отмывание культуры. Отмывание необходимо для того, чтобы при исследовании в кювету не попадали посторонние частицы (остатки дрожжей и продукты метаболизма), так как результаты исследований будут ложными. Также при отмывании происходит отбор из популяции активных микроорганизмов.

Подсчет концентрации взвеси. Перед началом эксперимента необходимо произвести подсчет концентрации, чтобы избежать слишком концентрированной взвеси, так как этот параметр влияет на характер движения клеток. В данной работе подсчет концентрации взвеси осуществлялся следующим образом:

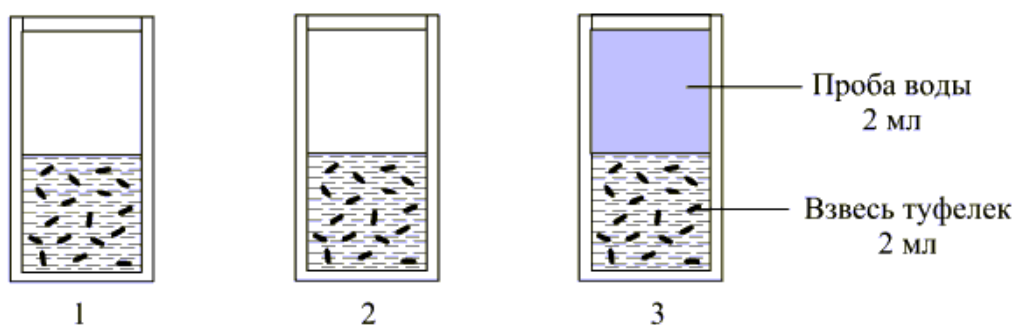
- приостановление движения взвеси при помощи 10% раствора NaCl;
- внесение 1 мл остановленной взвеси в чашку Петри несколькими каплями;
- визуальный подсчет клеток под микроскопом МБС-12;
- разведение взвеси до необходимой концентрации (650 ± 10 % кл/мл).

Подготовка и требования к лабораторной посуде:

Опыты проводились в оптических кюветах объемом 4 мл для работы с прибором «Биотестер-2», состоящих из стекла К8 с длиной оптического пути 1 мм. Оптическую кювету необходимо прокипятить в растворе гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , ополоснуть дистиллированной водой и вновь прокипятить в дистиллированной воде. Перед каждым проведением серии опыта, а также между опытами в серии необходимо ополаскивать кювету раствором Лозин-Лозинского.

Заполнение кювет.

В кювету вносят $2,0 \text{ см}^3$ взвеси инфузорий в рабочей концентрации, предварительно проверенной по двум параметрам: по чувствительности к модельному токсиканту и по характеру выхода в разбавляющую среду. К взвеси добавляют $0,35 \text{ см}^3$ 5% раствора поливинилового спирта, все тщательно перемешивают, непременно увлажнив стенки кюветы, и наслаивают $1,6 \text{ см}^3$ анализируемой жидкости, не допуская перемешивания с нижним слоем.



Через 15 мин.



Через 15-30 мин (продолжительность тест-реакции) последовательно производят определение концентрации инфузорий в верхней зоне кюветы в контрольных (I_k) и опытных ($I_{оп}$) пробах. Контрольные и опытные пробы готовят одновременно.

Измерение концентрации инфузорий на приборе «Биотестер-2»

Подготовленные кюветы последовательно помещают в кюветный модуль и снимают показания прибора.

Если концентрация токсических веществ в пробе настолько велика, что инфузории практически не выходят в пробу (показания прибора в условных единицах находятся в пределах $0,00-0,08$), то начинает мигать светодиод "ТРЕВОГА". Это означает, что испытуемую пробу необходимо разбавить до получения на приборе значимых величин.

Обработка полученных результатов

Оценку токсичности пробы производят по относительной разнице количества клеток в верхних зонах кювет в контрольной и анализируемой пробе. Индекс токсичности определяется как:

$$T = \frac{I_{\text{ср. контроль}} - I_{\text{ср. опыт}}}{I_{\text{ср. контроль}}}$$

где $I_{\text{ср. контроль}}$, $I_{\text{ср. опыт}}$ - средние показания прибора для контрольных и анализируемых проб соответственно.

Индекс токсичности T - величина безразмерная и может принимать значения от 0 до 1 в соответствии со степенью токсичности анализируемой пробы. По величине индекса анализируемые пробы классифицируются по степени их токсичности на 3 группы:

I. допустимая степень токсичности ($0,00 < T < 0,40$);

II. умеренная степень токсичности ($0,41 < T < 0,70$);

III. высокая степень токсичности ($T > 0,71$).

2.1.3 Выбор местоположения отбора проб.

Выбор мест для проведения проб был сделан не случайно: Центральный и Петроградский районы являются одними из наиболее заселенных и загрязненных районов города, Курортный район был выбран для сравнения, вследствие меньшей загрязненности, из-за своей отдаленности от центра города.

2.1.4 Результат визуального биотестирования антигололедных реагентов на токсичность.

Исследования проводились визуально с помощью микроскопа МБС-12. Проводился подбор растворов солей и их смесей с определённой концентрацией, для дальнейшей проверки на приборе «Биотестер-2».

Для изучения были выбраны следующие соли и их смеси: ацетат натрия, хлорид натрия, хлорид магния, Бионорд(75%-хлорида натрия, до 25%-формиата натрия), хлорид кальция, нитрат натрия и формиат натрия.

С помощью данного эксперимента мы исследовали в растворах каких солей и с какой концентрацией, инфузории могут существовать более 30 минут без

нарушения подвижности. О гибели инфузорий судили по исчезновению их подвижности в среде.

Полученные результаты представлены в таблице №1

Таблица №1

Результаты визуального биотестирования.

Соли	CH ₃ COONa			NaCl			MgCl ₂		Бионорд			CaCl ₂	NaN ₃	HCOONa
	30 %	3 %	0,3 %	30 %	3 %	0,3 %	3 %	0,3 %	0,5 %	0,05 %	0,005 %	0,3 %	0,3%	0,3%
Конц. время	30 %	3 %	0,3 %	30 %	3 %	0,3 %	3 %	0,3 %	0,5 %	0,05 %	0,005 %	0,3 %	0,3%	0,3%
5 мин	-	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
15 мин	-	-	+	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+
30 мин	-	-	-	-	-	+	-	±	-	-	+	±	+	+

+ - Особи живы, не потеряли активности.

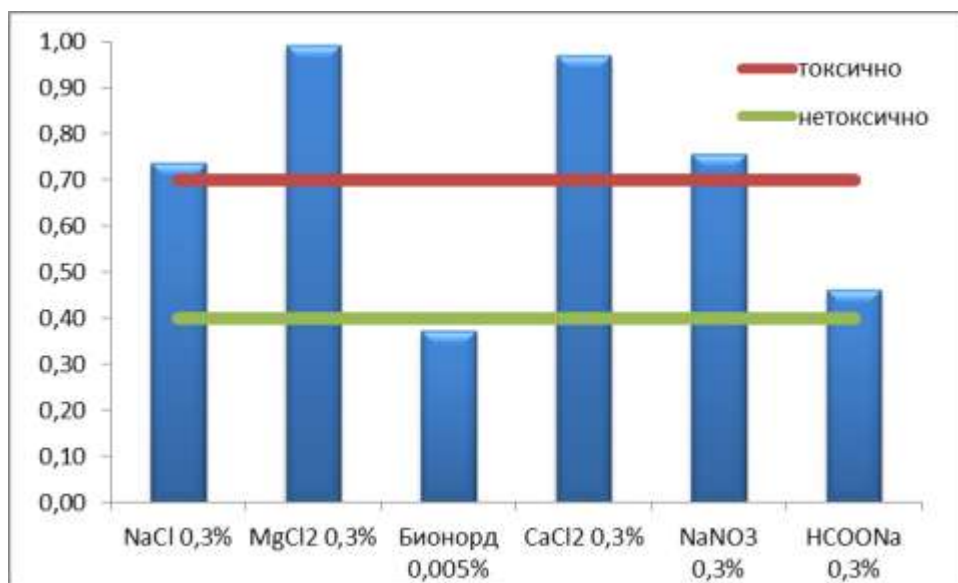
- - Особи полностью потеряли активность - погибли.

± - Половина особей живы, вторая половина замедлилась, некоторые особи полностью потеряли подвижность.

В результате проведенного нами биотестирования, все вещества, кроме ацетата натрия были допущены к исследованию на приборе «Биотестер-2», так как большинство инфузорий в растворах этих веществ, при определенных концентрациях, смогли прожить больше 30 минут.

Особое внимание хотели уделить раствору Бионорда. Производители данного реагента утверждают, что Бионорд при концентрации 5% полностью безопасен, однако, эксперимент этого не подтвердил.

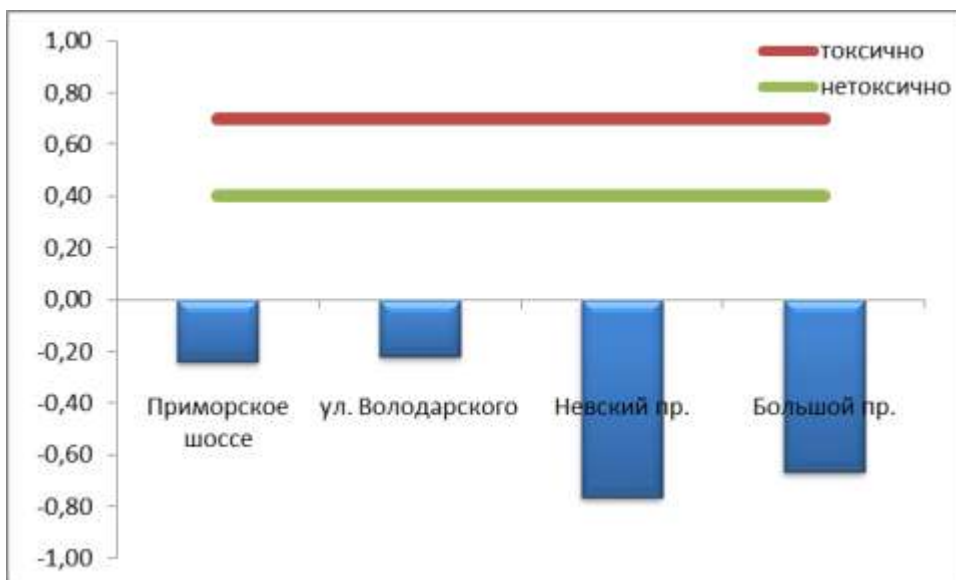
2.1.5 Результат тестирования антигололедных реагентов на приборе Биотестер-2.



Результат тестирования антигололедных реагентов на приборе Биотестер-2 показал, что MgCl₂ (0,3%) и CaCl₂ сильно превышают допустимую норму токсичности. NaCl (0,3%) и NaNO₃ (0,3%) превышают допустимую норму токсичности, но незначительно, HCOONa (0,3%) находится в пределах нормы, а Бионорд оказался не токсичным только при концентрации 0,005 % (то есть, при концентрации, меньшей в 1000 раз, чем в применяемом повсеместно реагенте), и инфузории живут в нём более 30 минут.

2.1.6 Тестирование проб воды на приборе Биотестер-2.

Отобранные, на улицах города, пробы воды с проезжей части дорог анализировались на приборе в лабораторных условиях. Результаты исследований представлены на диаграмме.



По результатам тестирования проб на приборе «Биотестер-2», все исследуемые пробы оказались не токсичными.

2.2 Химический анализ.

2.2.1 Методика работы.

1. Цветность.

Цветность - естественное свойство природной воды, обусловленное присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа. Цветность воды может определяться свойствами и структурой дна водоема, характером водной растительности, прилегающих к водоему почв, наличием в водосборном бассейне болот и торфяников и др.

Для воды поверхностных водоемов этот показатель допускается не более 20 градусов по шкале цветности. Если окраска воды не соответствует природному тону, а также при интенсивной естественной окраске, определяют высоту столба жидкости, при котором обнаруживается окраска, а также качественно характеризуют цвет воды. Соответствующая высота столба воды не должна превышать 20 см - для воды водоемов хозяйственно-питьевого назначения и 10 см - для воды культурно-бытового назначения.

Метод определения.

Колориметрический метод определения цветности основан на сравнении окраски пробы с окраской условной 500-градусной шкалы цветности воды, приготовляемой из смеси бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и сульфата кобальта $CoSO_4$. Определение выполняется визуально-колориметрически на основе

сравнения окраски анализируемой пробы со стандартной цветовой шкалой в виде модельных растворов бихромата калия и сульфата кобальта либо с контрольной цветовой шкалой окраски проб. Определение также может выполняться фотоколориметрически по МВИ-10-157-11, РД 52.24.497-2005 и ГОСТ 3351.

Диапазон определяемых значений цветности при визуально-колориметрическом определении: по шкале цветности в виде модельных эталонных растворов - 0; 10, 20; 30; 40; 60, 100, 300, 500 градусов цветности; по пленочной контрольной шкале «Цветность» - 0; 30; 100; 300; 1000 градусов цветности.

Диапазон определяемых значений цветности при фотоколориметрическом определении (МВИ-10-157-11) - от 20 до 200 градусов цветности.

Объем пробы, необходимой для определения, составляет не более 12 мл, продолжительность определения - не более 5 мин.

Оборудование и реактивы.

Анализ выполняется с применением тест-комплекта «Цветность», а также пробирки колориметрической и листа белой бумаги (в качестве фона).

2. Хлориды

Хлориды присутствуют практически во всех пресных поверхностных и грунтовых водах, а также в питьевой и минеральной воде.

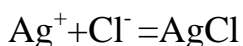
Большие количества хлоридов могут образовываться в промышленных процессах концентрирования растворов, ионного обмена, высаливания и т. д., образуя сточные воды с высоким содержанием хлорид-иона.

Хотя соленые воды очень коррозионно-активны по отношению к металлам, пагубно влияют на рост растений и вызывают засоление почв, высокие концентрации хлоридов в питьевой воде не оказывают токсического воздействия на человека.

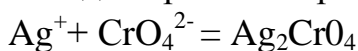
Если в воде присутствует хлорид натрия, она имеет соленый вкус уже при концентрациях свыше 250 мг/л. В случае хлоридов кальция и магния соленость воды возникает при концентрациях свыше 1000 мг/л. Именно по органолептическому показателю (вкусу) установлена ПДК по хлоридам для питьевой воды, воды водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, равная 350 мг/л. Для воды водоемов рыбохозяйственного назначения ПДК хлоридов составляет 300 мг/л. Лимитирующий показатель вредности - органолептический.

Метод определения

Метод определения массовой концентрации хлорид-иона является титриметрическим (метод аргентометрического титрования), широко распространен (ИСО 9297, МВИ-02-144-09, ПНД Ф 14.1:2.96-97) и применяется для анализа питьевой и природных вод, а также очищенной сточной воды. Определение основано на титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра при рН 5,0-8,0, в результате чего образуется суспензия практически нерастворимого хлорида серебра. Уравнение химической реакции записывается следующим образом:



В качестве индикатора используется хромат калия, который реагирует с избытком нитрата серебра с образованием хорошо заметного оранжево-бурого осадка хромата серебра по уравнению:



Бромиды и йодиды титруются совместно с хлоридами, однако ввиду их относительно малой концентрации в водах (обычно менее 0,5 мг/л) их вклад в результат считается незначимым.

При определении содержания хлоридов в почвенной вытяжке их сначала извлекают из почвы водой (соотношение сухая почва-вода-1:5) и далее анализируют почвенную вытяжку тем же методом, выражая концентрацию ионов в мг/кг почвы.

Диапазон измеряемых концентраций хлорид-иона - от 10 до 1200 мг/л. Объем пробы составляет от 1 до 50 мл, в зависимости от концентрации хлоридов в пробе. Продолжительность анализа - не более 10 мин.

Оборудование и реактивы

Анализ выполняется с применением тест-комплекта «Хлориды».

Пипетка для титрования градуированная на 2 мл или на 5 мл со шприцем-дозатором и соединительной трубкой; пипетка-капельница полимерная на 1 мл; склянка мерная с меткой «10 мл» с пробкой (2 шт.).

Колба коническая на 100 мл, цилиндр на 50 мл (для определения малых концентраций хлоридов, в состав некоторых изделий не входит).

Раствор азотнокислого серебра (0,05 моль/л экв.), раствор хромата калия (10%).

3. Железо общее.

Железо - один из наиболее распространенных элементов в природе. Его содержание в земной коре составляет около 4,7% по массе, поэтому железо с точки зрения его распространенности в природе принято называть макроэлементом. Известно свыше 300 минералов, содержащих соединения

железа. Среди них - бурый железняк $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гематит (красный железняк), гидрогетит, сидерит FeCO_3 , магнитный колчедан, железомарганцевые конкреции и др. Железо также является жизненно важным микроэлементом для живых организмов и растений, т. е. элементом, необходимым в малых количествах для жизнедеятельности.

Железо образует два рода растворимых солей, образующих ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , однако в растворе железо может находиться и во многих других формах, в частности:

- в виде коллоидных растворов из-за *пептизации* (распада агрегированных частиц) гидроксида железа под воздействием органических соединений;
- в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами. К ним относятся карбонилы, ареновые комплексы (с нефтепродуктами и др. углеводородами), гексацианоферраты $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и др.

В нерастворимой форме железо может находиться в виде взвешенных в воде твердых минеральных частиц различного состава.

Таким образом, в природных водах, в зависимости от условий, могут происходить сложные превращения соединений железа в разных его формах, как в растворе, так и в твердой (взвешенной) фазе, и важными факторами при этом являются кислотность среды, концентрация растворенного кислорода и т. п. Поэтому точные результаты могут быть получены только при определении суммарного железа во всех его формах, так называемого общего железа.

Раздельное определение железа (II) и (III), их нерастворимых и растворимых форм, дает менее достоверные результаты относительно загрязнения воды соединениями железа, хотя иногда возникает необходимость определить железо в его индивидуальных формах.

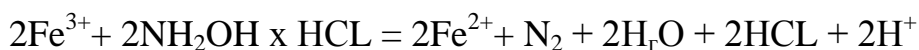
ЦЦК общего железа в воде составляет для водоемов хозяйственно-бытового назначения 0,3 мг/л, рыбохозяйственного назначения - 0,05 мг/л. Лимитирующий показатель вредности - органолептический.

Метод определения.

Метод определения железа общего является колориметрическим (ГОСТ 4011-72, МВИ-01-190-09, ПНД Ф 14.1:2:4.259-2010) и пригоден для анализа

питьевой и природных вод. Определение основано на способности катиона железа (II) в интервале pH 3-9 образовывать с орто-фенантролином комплексное оранжево-красное соединение. Реакцию можно представить схемой:

При наличии в воде железа (III) оно восстанавливается до железа (II) солянокислым гидроксиламином в ацетатном буферном растворе при pH 4,5-4,7 по реакции:



Таким образом определяется суммарное содержание железа (II) и железа (III). Анализ проводится в ацетатном буферном растворе при pH 4,5-4,7.

Метод практически селективен при анализе природных поверхностных вод и питьевой воды. Проведению анализа мешают: медь и кобальт в концентрациях более 5 мг/л; никель - более 2 мг/л; марганец - более 50 мг/л; большие количества цианидов, нитритов, полифосфатов.

Окрашенная проба колориметрируется визуально по цветовой контрольной шкале либо фоториметрически.

Диапазон определяемых концентраций железа в воде: при визуально-колориметрическом определении - от 0,1 до 1,5 мг/л; при фотоколориметрическом определении - от 0,05 до 2 мг/л (502 нм).

Объем пробы составляет 10 мл, продолжительность анализа - не более 20 мин.

Оборудование и реактивы.

Анализ выполняется с применением тест-комплекта «Железо».

Бумага индикаторная универсальная, мерная склянка с меткой «10 мл» с пробкой, пипетка градуированная на 10 мл (в состав некоторых изделий не входит), пипетка-капельница полимерная на 1 мл (5 шт).

Вода дистиллированная, раствор орто-фенантролина, раствор буферный ацетатный (pH = 4,5), раствор гидроксида натрия (10%), раствор соляной кислоты (1:10), раствор солянокислого гидроксиламина.

4. Нитраты

Нитраты являются солями азотной кислоты и обычно присутствуют в воде. Нитрат-ион содержит атом азота в максимальной степени окисления «+5».

ПДК нитратов:

- для питьевой воды и воды водоемов хозяйственно-питьевого назначения — 45 мг/л;
- для водоемов рыбохозяйственного назначения - 40 мг/дм³ (9,1 мг/л по азоту);
- для почвы - 130 мг/кг.

Лимитирующий показатель вредности - санитарно-токсикологический.

Метод определения.

Метод определения нитрат-ионов является визуально-колориметрическим и позволяет выполнять экспресс-анализ питьевой, нормативно-очищенной сточной, природной и др. вод, а также нитратов и нитратного азота в почве.

Определение нитрат-ионов в жидкой пробе (воде или почвенной вытяжке) основано на предварительном восстановлении цинковой пылью нитрат-ионов до нитрит-ионов с последующим образованием азокрасителя. Восстановление нитрата до нитрита протекает в слабокислой среде. Далее образовавшийся нитрит-ион в слабокислой среде реагирует с реактивом Грисса (смесью сульфаниловой кислоты и а-нафтиламина). При этом протекают реакции диазотирования и азосочетания, в результате которых образуется азосоединение (азокраситель), имеющее пурпурную окраску.

При определении содержания нитратов в почве их сначала извлекают из нее раствором хлорида калия и далее анализируют почвенную вытяжку тем же методом.

Концентрация нитрат-ионов в анализируемой пробе определяется визуально-колориметрически путем сравнения окраски пробы с цветовой контрольной пленочной шкалой. Содержание нитрат-ионов и азота нитратов в почве определяется расчетным путем исходя из концентрации нитрат-ионов в почвенной вытяжке (соотношение сухая почва-вода-1:5).

Диапазон определяемых концентраций нитрат-ионов в жидкой пробе составляет от 0 до 45 мг/л при объеме пробы 6 мл. Продолжительность выполнения анализа - не более 25 мин.

Оборудование и реактивы.

Анализ выполняется с применением тест-комплекта «Нитраты».

Пипетка-капельница полимерная на 3 мл, пробирка градуированная с пробкой (2 шт.), склянка для колориметрирования с меткой «10 мл» (2 шт.), флакон для приготовления реактива на нитрат-ионы, шпатель.

Порошок цинкового восстановителя, раствор а-нафтиламина, раствор сульфаниловой кислоты.

Контрольная цветовая шкала образцов окраски проб «Нитрат-ионы» (0; 1,0; 5,0; 10; 20; 45 мг/л).

5. Сульфаты

Исследования Сульфаты

Сульфаты - распространенные компоненты природных вод. Их присутствие в воде обусловлено растворением некоторых минералов - природных сульфатов (гипс), а также переносом с дождями содержащихся в воздухе сульфатов. Последние образуются при реакциях окисления в атмосфере оксида серы (IV) до оксида серы (VI), образования серной кислоты и ее нейтрализации (полной или частичной):

Наличие сульфатов в промышленных сточных водах обычно обусловлено технологическими процессами, протекающими с использованием серной кислоты (производство минеральных удобрений, химическая промышленность). Сульфаты в питьевой воде не оказывают токсического воздействия на человека, однако ухудшают вкус воды: ощущение вкуса сульфатов возникает при их концентрации 250-400 мг/л. Сульфаты могут вызывать отложение осадков в трубопроводах при смешении двух вод с разным минеральным составом, например сульфатных и кальциевых (в осадок выпадает CaSO_4).

Большое содержание сульфатов в почве обуславливает сульфатный тип засоления.

ПДК сульфатов в воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения составляет 500 мг/л, лимитирующий показатель вредности - органолептический.

Метод определения

Определение сульфат-иона осуществляется титриметрическим методом в несколько стадий. На первой стадии протекает реакция сульфат-ионов с катионами бария с образованием нерастворимой суспензии сульфата бария

Определение сульфатов выполняют в прозрачной воде (при необходимости воду фильтруют).

На следующей стадии образующийся в растворе после полного связывания сульфат-ионов (достижения точки эквивалентности) избыток ионов бария

реагирует с индикатором ортаниловым К с образованием комплексного соединения. При этом окраска раствора изменяется от сине-фиолетовой до зеленовато-голубой. Титрование проводится при рН 4. Определение проводится по МВИ-15-142а-11, метод аналогичен ПНД Ф 14.1:2.107-97 и применим при концентрациях сульфат-ионов от 30 до 300 мг/л. Объем пробы 2,5 мл, продолжительность анализа - не более 20 мин.

При определении содержания сульфатов в почвенной вытяжке их сначала извлекают из почвы водой (соотношение сухая почва - вода - 1:5) и далее анализируют почвенную вытяжку тем же методом, выражая концентрацию ионов в мг/кг почвы.

Оборудование и реактивы

Анализ выполняется с применением тест-комплекта «Сульфаты».

Воронка лабораторная, пипетка-капельница полимерная на 1 мл и 3 мл, пипетка градуированная для титрования с отрезком трубки и шприцем-дозатором, склянка с меткой «2,5 мл», фильтры бумажные.

Бумага индикаторная универсальная, раствор гидроксида натрия (0,1 моль/л), раствор кислоты соляной (0,1 моль/л), раствор хлорида бария (0,02 моль/л эквивалента), раствор индикатора ортанилового К в этаноле.

6. Температура, Запах, рН.

Исследования проводились при комнатной температуре.

Запах определялся органолептически.

рН измерялся при помощи индикаторной бумаги.

2.2.2 Результаты и обсуждение.

Полученные результаты представлены в таблице №2

Таблица №1

Результаты химического анализа.

№ п р о б ы	Описание места отбора	Тем. 0 С	Запах	Цветность в град	рН	Хлориды мг/л	Железо мг/л	Нитраты мг/л	Сульфаты мг/л
1	Приморское шоссе	Ком.	Отс.	80	7	320,9	1,4	Отс.	Отс.
2	Ул. Володарского Г. Сестрорецк	Ком.	Отс.	60	7	223,6	0,5	Отс.	Отс.
3	Невский проспект	Ком.	Отс.	100	6,5	387,3	2	Отс.	Отс.
4	Большой проспект	Ком.	Отс.	100	6,5	340,3	1,8	Отс.	Следы
	Норматив качества (ПДК)			20	6,5 - 8,5	350	0,3	45	500

По результатам проведённого анализа на наличие в пробах хлоридов, железа, нитратов, сульфатов, а также анализов на цветность и запах, мы выяснили, что нормы ПДК по содержанию железа в пробах частично превышены на Приморском шоссе(1,4мг/мл), Большом проспекте(1,8мг/мл), и на Невском проспекте(2мг/мл). По содержанию хлоридов отличилась проба, взятая с

Невского проспекта(387,3мг/мл). По остальным анализам концентрации изученных веществ не превышали нормы ПДК.

3. Выводы и рекомендации.

Выводы:

- Производитель реагента «Бионорд», который применяется в некоторых районах Санкт-Петербурга, утверждает, что он не токсичен в концентрации 5%. Но наше исследование показало, что данный реагент не токсичен только в концентрации, не превышающей 0,005%, что в 1000 раз меньше регламентируемой концентрации.
- Наши исследования показали, что взятые пробы смывов с дорог оказались не токсичными. Из этого следует, что в местах отбора проб реагенты применялись с учётом всех норм.
- Но результаты химического анализа показали, что нормы ПДК по содержанию железа в пробах частично превышены на Приморском шоссе(1,4мг/мл), Большом проспекте(1,8мг/мл), и на Невском проспекте(2мг/мл). По содержанию хлоридов отличилась проба, взятая с Невского проспекта(387,3мг/мл).
- Как мы и предполагали, Курортный район оказался наиболее чистым.

4. Использованные источники.