

Н.В. Иваненко, С.Б. Ярусова

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации

Владивостокский государственный университет  
экономики и сервиса (ВГУЭС)

---

**Н.В. Иваненко**  
**С.Б. Ярусова**

# **ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ**

Практикум

Владивосток  
Издательство ВГУЭС  
2018

УДК 504  
ББК 20  
И18

**Рецензенты:** *Л.Т. Ковековдова*, д-р биол. наук, ведущий научный сотрудник, ФГБНУ «Тихоокеанский Научно-исследовательский рыбохозяйственный центр»;  
*Л.В. Якименко*, д-р биол. наук, профессор ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса»

**Иваненко, Н.В.**

**И18 Экологический мониторинг : практикум / Н.В. Иваненко, С.Б. Ярусова ; Владивостокский государственный университет экономики и сервиса. – Владивосток : Изд-во ВГУЭС, 2018. – 96 с.**

ISBN 978-5-9736-0514-8

В практикуме представлены методики оценки экологического состояния природных сред – почвы, природных вод, атмосферного воздуха. Включены методики, используемые для проведения производственного экологического мониторинга. Рассмотрены особенности пробоотбора, аналитические, физико-химические методы анализа.

Предназначен для проведения лабораторных работ по дисциплине «Экологический мониторинг» направлений подготовки 05.03.06 «Экология и природопользование» и 20.03.01 «Техносферная безопасность». Будет полезен для преподавателей вузов и студентов, обучающихся по естественнонаучным направлениям подготовки.

УДК 504  
ББК 20

ISBN 978-5-9736-0514-8

© ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса», Институт химии ДВО РАН, оформление, 2018

© Н.В. Иваненко, С.Б. Ярусова, текст, 2018

# Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

## 1.1. Экологический мониторинг

Теоретические положения комплексного (экологического) мониторинга как мониторинга антропогенных воздействий представлены в книге Юрия Антониевича Израэля – основоположника экологического мониторинга в РСФСР. Ю.А. Израэль – Советский и российский метеоролог, академик РАН, председатель Государственного Комитета СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды – министр СССР, 1978–1991 годы (рис. 1). Ю.А. Израэлем опубликованы 23 научные монографии и более 250 научных статей. 5 монографий переведены на другие языки. Среди книг (URL: <http://www.minister.su/article/1248.html>): «Мирные ядерные взрывы и окружающая среда» (1974 год), «Экология и контроль состояния природной среды» (1979 год), «Радиоактивные выпадения после ядерных взрывов и аварий» (1996 год); в соавторстве: «Кислотные дожди» (1983 год), «Глобальные климатические катастрофы» (1986 год), «Антропогенные изменения климата» (1987 год), «Антропогенная экология океана» (1989 год), «Чернобыль: радиоактивное загрязнение природной среды» (1990 год), «Озоновый земной щит и его изменения» (1992 год); второе дополненное издание на английском языке «Радиоактивное выпадение после ядерных взрывов и аварий» (2002 год).



Рис. 1. Юрий Антониевич Израэль (1930–1914 гг.)

Согласно Ю.А. Израэлю, экологический мониторинг – это информационная система наблюдения, оценки и прогноза, созданная с целью выявления антропогенной составляющей на фоне естественных процессов.

В своей книге «Экология и контроль состояния природной среды» Ю.А. Израэль (1979) излагает основные научные подходы к организации государственного и глобального экологического мониторинга «... Состояние природной среды, биосферы подвержено непрерывным изменениям. Эти изменения носят различный характер, различны по своей направленности и величине, неравномерно распределены в пространстве и во времени. Естественные, природные изменения состояния биосферы обладают весьма важной особенностью – эти изменения, как правило, происходят около некоторого среднего, относительно постоянного уровня состояния (здесь речь идет об элементе биосферы крупного масштаба и осреднении в большом интервале времени). В качестве примера можно привести относительное постоянство климатических характеристик крупных регионов, природного состава различных сред, характера круговорота веществ в природе, глобальной биологической продуктивности, состояния крупных экологических систем. Эти средние значения могут существенно изменяться лишь в течение длительных интервалов времени (измеряемых многими тысячами лет). Исключения составляют изменения, вызванные стихийными бедствиями катастрофического характера (извержение вулканов, землетрясения, ураганы). Однако такие изменения, как правило, носят относительно локальный характер. Совсем другой особенностью обладают антропогенные изменения состояния природной среды, которые стали особенно значительными в последние десятилетия в связи с большой технической и энерговооруженностью человека. Антропогенные изменения приводят в отдельных случаях к резкому, быстрому изменению среднего состояния природной среды в данном регионе. Такие изменения могут быть подразделены на намеренные и ненамеренные. К намеренным антропогенным изменениям состояния природной среды можно отнести существенные антропогенные изменения, направленные на удовлетворение потребностей человеческого общества, – разработка сельскохозяйственных угодий, мелиорация земель, строительство городов и поселков. К ненамеренным, негативным антропогенным изменениям состояния природной среды следует отнести обеднение крупных массивов земель, гибель или существенную трансформацию экосистем некоторых крупных озер, загрязнение Мирового океана нефтепродуктами, наступление пустыни в Сахельской зоне в Африке, существенное закисление поверхностных вод и почв в Скандинавии и т.п.».

В настоящее время стало очевидным, что все непредвиденные отрицательные последствия хозяйственной деятельности человечества во всех формах воздействия на окружающую природную среду связаны с

отсутствием понимания целостности природы, недоучетом того, что все ее компоненты образуют единую систему. В силу существования взаимосвязи и взаимодействия между составляющими этого единого целого воздействие человека даже на какой-либо один компонент влечет за собой изменения в функционировании системы в целом и как следствие – изменения во всех остальных ее звеньях. В связи с этим, важно определить методологию, на которую опирается экологический мониторинг, перед которым стоят разные задачи при изучении явлений, происходящих в биосфере (на региональном и глобальном уровне), при изучении последствий катастроф природного и техногенного характера, а также, при оценке воздействия отдельного предприятия на окружающую среду. В основу научных исследований и оценки степени воздействия того или иного фактора воздействия на природную среду должно быть положено его всестороннее изучение применительно ко всем звеньям экосистем.

Прежде всего, экологический мониторинг опирается на экологические законы и призван выявить причинно-следственные связи между биотой и средой обитания живых организмов, дать прогноз изменения показателей состояния компонентов экосистем.

Объектом исследования в экологии является совокупность живых организмов, существующих в неразрывной связи со средой обитания. В связи с этим, при реализации экологического мониторинга важен холистический (целостный) подход к изучению причинно-следственных связей, хорошо изложенный в книге известного американского ученого Юджина Одума, где подчеркивается целостность и взаимосвязь всех элементов природной среды. С позиции Ю.А. Израэля, в процессе мониторинга важно иметь данные как об абиотической составляющей среды, так и о состоянии биоты, о функционировании экосистем и их реакциях на воздействия. Вся эта область соответствует геофизическим и экологическим аспектам контроля природной среды.

С позиции геофизических аспектов, чрезвычайно ответственным элементом мониторинга является оценка состояния природной среды. Причем оценка должна вестись таким образом, чтобы можно было сразу ответить на вопрос – каково состояние природной среды. Этапом такой оценки является выбор интегральных характеристик и показателей. Интегральная оценка основана на сравнении отдельных измеряемых величин с разработанными критериями качества (например, сравнение величины концентрации загрязняющего вещества с его ПДК – предельно-допустимой концентрацией). Как правило, в практике государственного экологического мониторинга интегральная оценка основана на утвержденных государственных санитарно-гигиенических нормативах качества природных сред. В соответствии с природоохранительным законодательством Российской Федерации нормирование качества окружаю-

шей природной среды производится с целью установления предельно допустимых норм воздействия, гарантирующих экологическую безопасность населения, сохранение генофонда, обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности. Санитарно-гигиеническое нормирование основано на принципе «Защищен человек – защищены и экосистемы». Тем не менее, человек не самый чувствительный из биологических видов. Например, известно, что лишайники гибнут в городской атмосфере, которая по санитарно-гигиеническим стандартам считается допустимой для человека. Одной из проблем экологической оценки в практике экологического мониторинга является оценка допустимой нагрузки на экосистему, выбора экологических критериев, характеризующих качество природной среды. Разные авторы предлагают несколько подходов к оценке допустимой нагрузки на экосистему. Допустимой считается такая нагрузка, под воздействием которой отклонение от нормального состояния системы не превышает естественных изменений и, следовательно, не вызывает нежелательных последствий у живых организмов и не ведет к ухудшению качества среды.

Настоящий лабораторный практикум знакомит студентов с отдельными методами анализа природных сред, с учетом интегральной оценки качества почвы, атмосферного воздуха и природных вод.

В практикуме цитируются источники, представленные научными, учебно-методическими изданиями, а также нормативно-правовые и методические документы и интернет-источники, посвященные вопросам оценки качества природных сред:

1. Parsons, T.R. Discussion of spectrophotometric determination of marine-plant pigments with revised equations for ascertaining chlorophylls and carotinoides. / T.R. Parsons, J.D.H. Strickland // J. Mar. Res. – 1963. – V. 21. – P. 155–163.

2. Report of SCOR– UNESCO working group 17 on determination of photosynthetic pigments, june 4-6, 1964. UNESCO, Paris, 1964. – 12 p.

3. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – 2-е изд., стер. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2011 – 542 с.

4. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, В.Н. Виниченко, Е.М. Аверочкин; под ред. Т.В. Гусевой. – М.: Социально-экологический Союз, 2000. – 148с.

5. Титова, В.И. и др. Значение и нормативно-методическое обеспечение этапа пробоотбора почв в почвенно-экологических исследованиях / В.И. Титова, Е.В. Дабахова, М.В. Дабахов, А.А. Ветчинников // Проблемы агрохимии и экологии. – 2013. – № 1. – С. 53–55.

6. Временные методические указания по комплексной оценке качества поверхностных и морских вод. Утв. Госкомгидрометом СССР 22.09.1986 г. № 250-1163. – М.: 1986. – 5 с.
7. Денисова, Е.А. Основы физико-химических методов анализа / Е.А. Денисова, М.П. Осмачко. – Дубна: Изд-во Международного университета природы, общества и человека «Дубна», 2007.
8. Дорогова, В.Б. Методы фотометрического анализа в санитарно-гигиенических исследованиях / В.Б. Дорогова, Л.П. Игнатова. – М.: Изд-во «Академия естествознания», 2013. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.monographies.ru/195>
9. Драган, Н.А. Мониторинг и охрана почв: учеб. пособие / Н.А. Драган. – Симферополь: Изд-во ТНУ, 2008. – 123 с.
10. Евстигнеева, В.Б. Об определении хлорофиллов а и в / В.Б. Евстигнеева, Л.И. Прохорова // Биохимия. – 1968. – Т. 33, Вып. 2. – С. 268–269.
11. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль. – Л.: Гидрометеоздат, 1979.
12. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (утв. Главным государственным санитарным врачом СССР от 15.05.1990 № 5174-90)
13. Методические рекомендации по выявлению деградированных и загрязненных земель. [Электронный ресурс] // URL: <http://eco.h11.ru/law/doc00240.html>.
14. Моржухина, С.В. и др. Основы физико-химических методов анализа. Ч. 2. Фотометрия: учебно-методическое пособие для студентов, обучающихся по направлению «Химия»: в 2 ч. / С.В. Моржухина, Е.А. Денисова, М.П. Осмачко. – Дубна: Международный ун-т природы, общества и человека «Дубна», 2010. – 75 с.
15. Мотузова, Г.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга / Г.В. Мотузова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1988. – 101 с.
16. Муравьев, А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А.Г. Муравьев. – СПб.: Науч.-произв. об-ние ЗАО «Крисмас +», 2004. – 248 с.
17. РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
18. Сорокин, Н.Д. Производственный экологический мониторинг / Н.Д. Сорокин // Экология производства. – 2016. – № 5. – С. 76–84.
19. Стандарт организации. Инженерно-экологические изыскания. Исследование загрязнения атмосферного воздуха. СТО НОПРИЗ / Национальное объединение проектировщиков и изыскателей, 2017. [Электронный ресурс]. URL: [http://nopriz.ru/upload/iblock/6e3/sto\\_atmosfera.pdf](http://nopriz.ru/upload/iblock/6e3/sto_atmosfera.pdf)

20. Строганова, М.Н. Классификация городских почв / М.Н. Строганова, А.Д. Мягкова, Т.В. Прокофьева // Проблемы антропогенного почвообразования: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 16–21 июня 1997 г. Т. 2. – М., 1997. – С. 234–239.

21. Физико-химические методы анализа: практическое руководство: учеб. пособие / под ред. В.Б. Алесковского, К.Б. Яцимирского. – 2-е изд., перераб. и испр. – М.: Химия, 1971. – 424с.

22. Шлык, А.А. О спектрофотометрическом определении хлорофиллов а и в / А.А. Шлык // Биохимия. – 1968. – Т. 3, Вып. 2. – С.275.

23. Морфологические признаки и описание профиля почвы [Электронный ресурс] Агронимический портал «Основы сельского хозяйства». URL: [http://agronomiy.ru/morfologicheskie\\_priznaki\\_i\\_opisanie\\_profilya\\_pochvi.html](http://agronomiy.ru/morfologicheskie_priznaki_i_opisanie_profilya_pochvi.html)

24. Как взять пробу почвы [Электронный ресурс] Medn.ru.URL: <http://www.medn.ru/rasteniya/obshhie-svedeniya-o-rastenyax/kakvzyatprobup/>

25. Ссылки на ГОСТы приведены в тексте.

## **1.2. Характеристика государственной сети наблюдений за состоянием и загрязнением окружающей среды**

Действующая в настоящее время система мониторинга за загрязнением окружающей среды предназначена для решения следующих задач:

– наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы, почв, вод и донных отложений рек, озер, водохранилищ и морей по физическим, химическим и гидробиологическим (для водных объектов) показателям с целью изучения распределения загрязняющих веществ во времени и пространстве, оценки и прогноза состояния окружающей среды, определения эффективности мероприятий по ее защите;

– обеспечения органов государственного управления, хозяйственных организаций и населения систематической и экстренной информацией об изменениях уровней загрязнения (в том числе и радиоактивного) атмосферного воздуха, почв, водных объектов под влиянием хозяйственной деятельности и гидрометеорологических условий, прогнозами и предупреждениями о возможных изменениях уровней загрязненности;

– обеспечения заинтересованных организаций материалами для составления рекомендаций в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, составления планов развития хозяйства с учетом состояния окружающей среды и других вопросов развития экономики.

Система мониторинга окружающей среды базируется на сети пунктов режимных наблюдений, которые устанавливаются в городах, на во-

доемах и водотоках как в районах с повышенным антропогенным воздействием, так и на незагрязненных участках.

Основные виды наблюдений:

- за загрязнением атмосферного воздуха в городах и промышленных центрах;
- за загрязнением почв пестицидами и тяжелыми металлами;
- за загрязнением поверхностных вод суши и морей;
- за трансграничным переносом веществ, загрязняющих атмосферу;
- комплексные наблюдения за загрязнением природной среды в биосферных заповедниках;
- за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков и снежного покрова;
- за фоновым загрязнением атмосферы;
- за радиоактивным загрязнением окружающей среды.

### **1.3. Производственный экологический мониторинг**

Производственный экологический мониторинг проводится в рамках производственного экологического контроля.

Производственный экологический мониторинг – это осуществляемый в рамках производственного экологического контроля мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды, включающий долгосрочные наблюдения за состоянием окружающей среды, её загрязнением и происходящими в ней природными явлениями, а также оценку и прогноз состояния окружающей среды, её загрязнения на территориях субъектов хозяйственной и иной деятельности (организаций) и в пределах их воздействия на окружающую среду (ГОСТ Р 56059-2014).

Целью экологического мониторинга является обеспечение организации информацией о состоянии и загрязнении окружающей среды, что необходимо для осуществления деятельности по сохранению и восстановлению природной среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов, предотвращению негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду и ликвидации его последствий.

Основными задачами экологического мониторинга являются:

- выполнение требований действующего природоохранного законодательства Российской Федерации в области организации экологического мониторинга компонентов природной среды;
- получение и накопление информации об источниках загрязнения и состоянии компонентов природной среды в зоне влияния объекта;
- анализ и комплексная оценка текущего состояния различных компонентов природной среды и прогноз изменения их состояния под воздействием природных и антропогенных факторов;

- информационное обеспечение руководства объекта для принятия плановых и экстренных управленческих решений;
- подготовка, ведение и оформление отчетной документации по результатам экологического мониторинга;
- получение данных об эффективности природоохранных мероприятий,
- выработка рекомендаций и предложений по устранению и предупреждению негативного воздействия на окружающую среду.

В рамках экологического мониторинга выполняются:

- полевые работы (формирование сети наблюдений, выполнение натуральных измерений, а также отбора проб для последующего анализа);
- лабораторные работы;
- камеральные работы (сбор, обработка, обобщение, анализ полевой информации, оформление отчетов по результатам мониторинга).

В структуру производственного экологического мониторинга могут входить следующие подсистемы:

- мониторинг загрязнения атмосферного воздуха;
- мониторинг выбросов загрязняющих веществ с использованием автоматических измерительных систем;
- мониторинг водных объектов (их морфометрических особенностей) и водоохраных зон;
- мониторинг объёма забора (изъятия) водных ресурсов из водных объектов и объёма сброса сточных, в том числе дренажных, вод, их качества;
- мониторинг подземных вод;
- мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды на территориях объектов размещения отходов и в пределах их воздействия на окружающую среду.

Для каждой подсистемы разрабатывают собственную программу производственного экологического мониторинга с учётом требований ГОСТ Р 56063-2014 «Требования к программам производственного экологического мониторинга». Эти программы входят в программу производственного экологического контроля.

#### **1.4. Производственный экологический контроль**

Производственный экологический контроль осуществляется в целях обеспечения выполнения в процессе хозяйственной и иной деятельности мероприятий по охране окружающей среды, рациональному использованию природных ресурсов и соблюдения требований законодательства в области охраны окружающей среды (ст. 67 Федерального закона «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ).

Производственный экологический контроль осуществляется в соответствии с требованиями следующих законодательных актов:

– Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 г. № 89-ФЗ;

– Федеральный закон «Об охране атмосферного воздуха» от 04.05.1999г. № 96-ФЗ;

– «Водный кодекс Российской Федерации» от 3 июня 2006 г. № 74-ФЗ;

– «Градостроительный кодекс Российской Федерации» от 29.12.2004 № 190-ФЗ.

В задачи производственного экологического контроля входит:

– выявление нарушений природоохранного законодательства, оценка их масштаба, а также предупреждение нарушений;

– обеспечение исполнения требований действующего природоохранного законодательства Российской Федерации;

– обеспечение исполнения проектных решений в области охраны окружающей среды.

При проведении экологического мониторинга дается краткая характеристика природных условий, которая может включать характеристику климатических условий, географических условий, оценку уровня загрязненности атмосферы, гидросферы, почв, оценку акустического воздействия.

### **Контрольные вопросы к теме 1**

1. Дайте определение экологическому мониторингу (по Ю.А. Израэлю).

2. Поясните, почему экологический мониторинг опирается на фундаментальные законы общей экологии.

3. Назовите естественные, природные изменения состояния биосферы и антропогенные.

4. В чем отличие экологического мониторинга от экологического контроля?

5. Охарактеризуйте государственную систему мониторинга за загрязнением окружающей среды. Какие задачи она решает?

6. Дайте определение производственному экологическому мониторингу (по: ГОСТ Р 56059-2014).

7. В чем заключаются цели и задачи производственного экологического мониторинга?

8. Какова структура производственного экологического мониторинга?

9. Дайте определение производственному экологическому контролю (по: ст. 67 Федерального закона «Об охране окружающей среды»).

10. Назовите задачи производственного экологического контроля.

## Тема 2. ПОЧВЕННЫЙ МОНИТОРИНГ

### 2.1. Организация почвенного мониторинга в РФ

Почвенный экологический мониторинг – система регулярного не ограниченного в пространстве и времени контроля почв, который дает информацию об их состоянии с целью оценки прошлого, настоящего и прогноза его изменения в будущем. Почвенный мониторинг – одна из важнейших составляющих экологического мониторинга в целом, он направлен на выявление антропогенных изменений почв, которые могут в конечном итоге нанести вред здоровью человека.

Важнейшие задачи почвенного мониторинга:

- 1) комплексный контроль сохранения в условиях антропогенного воздействия почвами физических, химических, биологических свойств, которые обеспечивают их плодородие;
- 2) комплексный контроль защитной функции почвы – эффективности почвы в ограничении миграции загрязняющих веществ в техногенно-нарушенных ландшафтах;
- 3) комплексный контроль выполнения почвой медико-биологической функции почвы и сопредельных сред, для обеспечения поддержания качества жизни для всех организмов, в том числе для человека.

Виды почвенного экологического мониторинга:

1. Локальный и региональный почвенный экологический мониторинг:
  - 1.1. Специфический мониторинг почв: а) мониторинг почв, подверженных загрязнению, б) мониторинг агрохимический.
  - 1.2. Комплексный мониторинг почв: а) мониторинг опустынивания, б) мониторинг пастбищ, в) ирригационно-мелиоративный.
  - 1.3. Универсальный мониторинг почв: а) контроль микробиологического состояния почв, б) контроль качества почв (бонитировка), в) дистанционный мониторинг почв.
2. Глобальный почвенный экологический мониторинг.

В законодательстве РФ определено, что государственный мониторинг земель является частью государственного экологического мониторинга (государственного мониторинга окружающей среды) и представляет собой систему наблюдений, оценки и прогнозирования, направленных на получение достоверной информации о состоянии земель, об их количественных и качественных характеристиках, их использовании и о состоянии плодородия почв. Объектами государственного мониторинга земель являются все земли в Российской Федерации.

В статье 67 Земельного кодекса РФ определены задачи государственного мониторинга земель:

- своевременное выявление изменений состояния земель, оценка и прогнозирование этих изменений, выработка предложений о предот-

вращении негативного воздействия на земли, об устранении последствий такого воздействия;

- обеспечение органов государственной власти информацией о состоянии окружающей среды в части состояния земель в целях реализации полномочий данных органов в области земельных отношений, включая реализацию полномочий по государственному земельному надзору (в том числе для проведения административного обследования объектов земельных отношений);

- обеспечение органов местного самоуправления информацией о состоянии окружающей среды в части состояния земель в целях реализации полномочий данных органов в области земельных отношений, в том числе по муниципальному земельному контролю;

- обеспечение юридических лиц, индивидуальных предпринимателей, граждан информацией о состоянии окружающей среды в части состояния земель.

Государственный мониторинг земель подразделяется на мониторинг использования земель и мониторинг состояния земель. В рамках мониторинга использования земель осуществляется наблюдение за использованием земель и земельных участков в соответствии с их целевым назначением. В рамках мониторинга состояния земель осуществляются наблюдение за изменением количественных и качественных характеристик земель, в том числе с учетом данных результатов наблюдений за состоянием почв, их загрязнением, захламлением, деградацией, нарушением земель, оценка и прогнозирование изменений состояния земель. Осуществление государственного мониторинга земель в отношении земель сельскохозяйственного назначения и земель иных категорий, используемых или предоставленных для нужд сельского хозяйства, регулируется Федеральным законом от 16 июля 1998 года № 101-ФЗ «О государственном регулировании обеспечения плодородия земель сельскохозяйственного назначения» (ст. 67 Земельного кодекса Российской Федерации).

В соответствии с пунктом 5.1.13 постановления Правительства Российской Федерации от 01.06.2009 № 457 «О Федеральной службе государственной регистрации, кадастра и картографии» государственный мониторинг земель (за исключением земель сельскохозяйственного назначения) осуществляет Федеральная служба государственной регистрации, кадастра и картографии (Росреестр). Порядок осуществления государственного мониторинга земель установлен приказом Минэкономразвития России от 26.12.2014 № 852 «Об утверждении Порядка осуществления государственного мониторинга земель, за исключением земель сельскохозяйственного назначения». Контроль соблюдения требований земельного законодательства Российской Федерации на землях сельскохозяйственного назначения, оборот которых регулируется Феде-

ральным законом «Об обороте земель сельскохозяйственного назначения» осуществляет Федеральная служба по ветеринарному и фитосанитарному надзору (Россельхознадзор). Государственный мониторинг земель осуществляется во взаимодействии с Министерством природных ресурсов РФ, Министерством сельского хозяйства РФ с другими федеральными органами исполнительной власти, органами исполнительной власти субъектов Российской Федерации и органами местного самоуправления.

Среди контролируемых показателей состояния почв (индикаторов) выделяют две группы: биохимические и педохимические показатели. К биохимическим относят показатели, характеризующие аккумуляцию в почвах самих загрязняющих веществ и возможность их непосредственного негативного влияния на живые организмы: а) общее содержание загрязняющих веществ, б) содержание соединения загрязняющих веществ, обладающих как реальной подвижностью (вещества в почвенных растворах, в лизиметрических водах, в вытяжках, имитирующих состав тех и других), так и непосредственно связанных с ними потенциально подвижных соединений этих же веществ в составе твердых фаз почвы. Содержание последних характеризует способность загрязняющих веществ переходить в вытяжки разбавленных кислот, растворов солей и комплексообразователей. К педохимическим показателям относят те свойства почв, изменение которых может быть вызвано загрязняющими веществами и которые могут косвенно отрицательно влиять на живые организмы. К педохимическим показателям относятся показатели важнейших свойств почв: показатели гумусного состояния почв, кислотно-основных свойств, катионно-обменных, в отдельных случаях окислительно-восстановительных свойств почв.

При проведении мониторинга состояния земель выявляются изменения качественных характеристик состояния земель под воздействием следующих негативных процессов: подтопления и затопления, переувлажнения, заболачивания, эрозии, опустынивания земель, загрязнения земель тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтью и нефтепродуктами, другими токсичными веществами, захламления отходами производства и потребления, вырубок и гарей на землях лесного фонда, образования оврагов, оползней, селевых потоков, карстовых и других процессов и явлений, влияющих на состояние земель.

При осуществлении государственного мониторинга земель необходимые сведения получают с использованием:

а) дистанционного зондирования (съёмки и наблюдения с космических аппаратов, самолетов, с помощью средств малой авиации и других летательных аппаратов);

б) сети постоянно действующих полигонов, эталонных стационарных и иных участков;

- в) наземных съемок, наблюдений и обследований (сплошных и выборочных);
- г) сведений, содержащихся в государственном кадастре недвижимости;
- д) землеустроительной документации;
- е) материалов инвентаризации и обследования земель, утвержденных в установленном порядке;
- ж) сведений о количестве земель и составе угодий, содержащихся в актах органов государственной власти и органов местного самоуправления;
- з) данных, представленных органами государственной власти и органами местного самоуправления;
- и) результатов обновления картографической основы (результатов дешифрирования ортофотопланов или сведений топографических карт и планов);
- к) данных государственного лесного реестра, а также лесохозяйственных регламентов лесничеств (лесопарков).

Контроль и охрана почв от загрязнения в процессе производственной и непроизводственной деятельности регламентируется ГОСТ 17.4.3.04-85 Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения. – М.: Стандартиформ, 2008. – 3 с.

При составлении программы почвенного мониторинга для контроля загрязнения почв и оценки качественного состояния почв естественного и нарушенного сложения, посредством проведения почвенных, агрохимических и иных обследований руководствуются:

- Земельным кодексом РФ;
- Федеральным законом «Об обороте земель сельскохозяйственного назначения», ст. 42 ЗК РФ, ст. 8 ФЗ от 16.07.1998 года № 101;
- Федеральным законом «О государственном регулировании обеспечения плодородия земель сельскохозяйственного назначения»;
- Приказом Минэкономразвития России от 26.12.2014 № 852 «Об утверждении Порядка осуществления государственного мониторинга земель, за исключением земель сельскохозяйственного назначения»;
- ГОСТ 17.4.3.04-85 Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения. – М.: Стандартиформ, 2008. – 3 с.;
- ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М.: Стандартиформ, 2008. – 7 с.

Перечень действующей и утратившей силу нормативной-правовой и методической документации, регламентирующей мониторинг земель приведен в Методических рекомендациях по выявлению деградированных и загрязненных земель.

Исходя из положений п.5 ст. 13 Земельного кодекса РФ мероприятия по сохранению плодородия и защите земель от загрязнения включают проверку состояния почвы посредством проведения почвенных, агрохимических и иных обследований.

Периодичность проведения контроля состояния почв по ГОСТ 17.4.4.02-84 отбор проб почвы для химического, бактериологического, гельминтологического анализов поводят не менее 1 раза в год, для контроля загрязнения тяжелыми металлами не менее 1 раза в 3 года. Ежегодный систематический мониторинг объектов окружающей среды осуществляется выборочно в наиболее экологически опасных районах Российской Федерации.

Выявление деградированных земель выполняются при крупномасштабных почвенных обследованиях, которые проводятся планоно, через каждые 20–25 лет, и при корректировках почвенных карт, которые проводятся каждые 10–15 лет с целью выявления существенных изменений состояния почв и почвенного покрова. Контроль за загрязнением земель выбросами, сбросами, отходами, стоками и осадками сточных вод различных предприятий (промышленных, транспортных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и т.д.) и других источников загрязнения проводится систематически не реже 1 раза в 5 лет.

При проведении оценки воздействия промышленных, сельскохозяйственных и иных предприятий на территорию обследования и ареалы функционирования природных экосистем устанавливаются границы территории, на которой окружающая природная среда может быть подвергнута деградации или загрязнению (граница техногенного ландшафта; площадь территорий, подверженная повышенному загрязнению атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почв; размеры депрессионных воронок и зон смещения горных пород и др.), проводится анализ результатов воздействия и динамики изменения состояния окружающей среды (ГОСТ 17.4.02-83).

Приоритетные загрязняющие химические вещества для каждого промышленного предприятия и их опасность определяются, согласно ГОСТ 17.4.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения».

## **2.2. Отбор проб почвы**

Современные представления об отборе почвенных проб подробно изложены в статье В.И. Титовой и др. Значение и нормативно-методическое обеспечение этапа пробоотбора почв в почвенно-экологических исследованиях (В.И. Титова, Е.В. Дабахова, М.В. Дабахов, А.А. Ветчинников // Проблемы агрохимии и экологии. – 2013. – № 1. – С. 53–55).

Далее по: В.И. Титова и др. (2013). Одной из наиболее ответственных составляющих программы исследования и оценки почв является этап пробоотбора. Именно на данном этапе наиболее вероятны ошибки, которые могут привести к получению искаженного представления об исследуемом объекте. При этом выявление этих ошибок возможно не всегда, поскольку отклонения от методики пробоотбора или ее вольная трактовка контролируются крайне редко.

Например, на стадии исследования поступившей в лабораторию пробы в настоящее время вероятность получения недостоверного результата весьма мала, т.к. чаще всего лаборатории имеют государственную аккредитацию и оснащены современным унифицированным оборудованием, химический анализ проводят обученные специалисты по аттестованным методикам, и расхождения в аналитических результатах, обнаруживаемые в ходе межлабораторных сличительных испытаний, находятся в достаточно узком диапазоне, который регламентируется методиками. Отбор же почвенных проб далеко не всегда осуществляют люди, знакомые с процедурой пробоотбора, вследствие чего возрастает роль субъективного фактора, что делает результаты исследования недостоверными, а их использование в управленческих и технологических решениях невозможным.

В целом несоблюдение регламента пробоотбора почвенных образцов вызывает ряд последствий: экономических, сказывающихся на размерах компенсаций правообладателю за причиненное нарушение качества земель; правовых, вызывающих административную, гражданскую или уголовную ответственность, а также лишение права собственности на земельный участок; имиджевых, т.к. в результате принятия ошибочных решений возможен ущерб репутации всех участников конфликта, включая контролирующие органы.

Нормативные документы. В настоящее время в РФ процедура отбора почвенных проб регламентируется рядом нормативно-правовых актов, среди которых есть несколько, закрепляющих общие вопросы организации пробоотбора и использования понятийного аппарата, отражающих особенности пробоотбора на почвах земель различного предназначения, а также содержащих рекомендации по процедуре пробоотбора с точки зрения соблюдения безопасности персонала на всех этапах его проведения.

Отдельной группой среди документов, нормирующих этап отбора почвенных проб, являются различного рода методические материалы по организации этого процесса для решения конкретных задач, обозначенных целью проведения исследований.

Однако, несмотря на наличие обширной нормативной базы, регламентирующей процедуру пробоотбора, строгой системы в этой области пока не разработано. Имеющиеся же нормативы оставляют широкие

возможности для интерпретации, в том числе при выборе размеров пробных площадок, схемы их расположения, составления сопроводительной документации и т.д. Кроме этого, встречаются разночтения в понятийном аппарате. Так, например, в методических рекомендациях по выявлению деградированных и загрязненных земель используется термин «смешанный почвенный образец», который, согласно ГОСТ 27593-88, недопустим к применению. Не во всех нормативных документах есть требования к сопроводительной документации, оформляемой при пробоотборе. Например, такая информация отсутствует в ГОСТ 17.4.3.01-83.

*Репрезентативность пробы.* Основное требование, которое предъявляют к пробоотбору, заключается в том, что отобранная проба должна быть репрезентативной. Репрезентативность определяется комплексом факторов: способом отбора и количеством объединенных проб; количеством точечных проб, слагающим объединенную пробу; объемом (массой) образца; способом приготовления объединенной пробы и пр. В общем случае надежность оценки свойств почвы возрастает с увеличением числа проб с единицы площади и равномерности их распределения по площади. При этом, чем более неоднородна изучаемая территория, тем плотнее должна быть сетка пробоотбора.

*Этапы пробоотбора.* Всю процедуру пробоотбора можно условно разделить на несколько этапов: 1) сбор исходной информации об объекте и рекогносцировочное обследование; 2) составление программы исследований: выбор контролируемых показателей и методики отбора образцов, нанесение сетки пробоотбора на картографическую основу (ситуационный план); 3) полевой этап: привязка объекта исследований, выделение сетки пробоотбора в натуре (разбивка на элементарные или представительные участки, выделение пробных площадок и т.д.), собственно отбор образцов (отбор точечных проб, составление объединенных образцов, упаковка, составление сопроводительной документации); 4) транспортирование образцов в лабораторию.

В этой схеме один из самых ответственных этапов – составление программы исследований и схемы пробоотбора, при которой используют 2 подхода: сплошное обследование (вся площадь покрывается сплошной сеткой элементарных участков, с каждого из которых отбирается смешанный образец, состоящий из определенного количества точечных проб); выборочное обследование (образцы отбираются с пробных площадок, которые по определенным принципам выделяют на обследуемой территории, затем полученные на них данные экстраполируют на всю территорию).

Преимущество сплошного метода заключается в том, что точечные пробы отбираются равномерно со всей территории. Соответственно, охват почвенных условий более полный и объединенная проба оказывается представительнее. Однако сплошной метод отличается большей

трудоемкостью, чем выборочный, вследствие чего его применение не всегда оправдано, особенно при поисковых исследованиях.

Для исследований с использованием выборочного обследования необходимо определить площади и размер пробных площадок, систему их размещения на местности, количество объединенных проб. При этом следует учитывать, что на перераспределение веществ в ландшафте существенное воздействие будет оказывать рельеф местности и уклон (меньшую мощность плодородного слоя, меньшее содержание гумуса следует ожидать в верхней части склона, наибольшую аккумуляцию загрязняющих веществ – в нижней, в депрессиях или кумулятивных элементах ландшафта).

Расположение пробных площадок на местности зависит также от вида и степени проявления загрязнения почвы. Так, при общем загрязнении почв пробные площадки намечают по координатной сетке, указывая их номера и координаты (при равномерном загрязнении используется сетка с равными расстояниями между линиями, при неравномерном – с неравномерным расстоянием с учетом расстояния от источника загрязнения и преобладающего направления ветра). При загрязнении почвы патогенными организмами и вирусами, содержащимися в твердых или жидких отходах населенных пунктов или животноводческих комплексов, пробные площадки наносятся на координатную сетку с учетом возможного распределения этих веществ по площади. В случае локального загрязнения почв для определения пробных площадок применяют систему выделения концентрических окружностей, расположенных на дифференцированных расстояниях от источника загрязнения, с указанием номера окружностей и азимута места отбора проб. В направлении основного распространения загрязняющих веществ систему концентрических окружностей продолжают в виде сегмента, размер которого зависит от степени распространения загрязнения.

К сожалению, информация о расстояниях между линиями в координатной сетке, или о максимальных площадях, на которые можно экстраполировать результаты, полученные с одной пробной площадки, в некоторых нормативных документах отсутствует, а рекомендованные размеры пробных площадок отличаются. Так, например, согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 размер пробных площадок может варьировать от 0,5 до 5 га, а в ГОСТ 17.4.4.02-84 рекомендованный размер составляет 0,01 га и более. Вследствие этого в практических ситуациях составление схемы пробоотбора является творческой задачей, требующей определенных навыков.

Таким образом, для обеспечения качественной оценки состояния почвенного покрова, идентификации загрязнения и доказательности произошедших изменений необходимо соблюдение регламента пробоотбора, соответствующего цели исследования и нормативно-

методическим рекомендациям, строгое документирование всех этапов работы и обеспечение квалифицированного надзора за всей процедурой отбора почвенных образцов.

## **2.3. Лабораторная работа 1. Морфологическое описание почвенного образца**

### **2.3.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Саперная лопата*

*Буры почвенные Эдельмана*

*Кольцевой пробоотборник фирмы «EIJKELKAMP»*

*Полиэтиленовые пакеты*

*Стекланные или полиэтиленовые емкости объемом 4–5 л.*

*Почвенные сита*

*Рабочий полевой журнал*

*Сопроводительные талоны (этикетки)*

*Калька*

### **2.3.2. Отбор проб**

Отбор проб почвы производится в соответствии с ГОСТ 174.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб и ГОСТ 17.4.2.02-83. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

Точечные пробы отбирают методом «конверта по диагонали» или другим способом, следя за тем, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для исследуемых почвенных горизонтов и ключевых участков.

Метод «конверта» является наиболее распространенным способом отбора смешанных почвенных образцов и чаще всего применяется для исследования почвы гумусового горизонта. При этом из точек контролируемого «элементарного» участка (или каждой рабочей пробоотборной площадки) берут 5 образцов почвы. Точки должны быть расположены так, чтобы мысленно соединенные прямыми линиями, давали рисунок запечатанного конверта (длина стороны квадрата может составлять от 2 до 5-10 м). Обычно при изучении почвы отбирают пробы гумусового горизонта с глубины около 20 см, что соответствует штыку лопаты. Из каждой точки отбирают около 1 кг (по объему около 0,5 л), но не менее 0,5 кг почвы.

Почвенные образцы упаковывают в полиэтиленовые мешочки и прилагают к ним этикетки с номером группы и сопроводительные талоны (табл. 1, 2).

**Паспорт обследуемого участка**

1	Номер участка (указать номер группы, выполняющей работу)	
2	Адрес участка и его привязка к источнику загрязнения	
3	Дата обследования	
4	Размер участка	
5	Название почв	
6	Рельеф	
7	Уровень залегания грунтовых вод	
8	Растительный покров территории	
9	Характеристика источника загрязнения (характер производства, используемое сырье, мощность производства, объем газопылевых выбросов, жидких и твердых отходов, удаление от жилых зданий, игровых площадок, мест водозабора и т.д.)	
10	Характер использования участка (детская площадка, предприятие и т.д.)	
11	Сведения об использовании участка в предыдущие годы (мелиорация, применение средств химизации и др.)	

Таблица 2

**Сопроводительный талон**

1	Дата и час отбора пробы	
2	Адрес	
3	Номер участка	
4	Номер пробной площадки (указать, если одной группой студентов выбрано несколько участков)	
5	Номер объединенной пробы, горизонт (слой), глубина взятия пробы	
6	Характер метеорологических условий в день отбора пробы	
7	Особенности, обнаруженные во время отбора пробы (освещение солнцем, применение средств химизации, наличие свалок и т.д.)	
8	Прочие особенности	

### 2.3.3. Описание почвенного образца

Проводят описание почвенных образцов, руководствуясь информацией, представленной ниже. Почвенные образцы описывают в рабочем журнале и оформляют в табличной форме (табл. 3).

Таблица 3

#### Характеристика пробы почвы

Окраска	
Механический состав	
Влажность	
Структура	
Сложение почвы	
Новообразования почвы	
Включения	

#### Морфологические признаки почвы

**Окраска почв** представляет наиболее доступный и прежде всего бросающийся в глаза морфологический признак. С учетом других признаков и свойств окраска почвы – существенный показатель принадлежности ее к тому или иному типу. Недаром многие почвы получили название в соответствии со своей окраской – подзол, краснозем, чернозем и т.д. Окраска почв отражает их зональные особенности: каждой почвенно-климатической зоне присущи характерные цветовые оттенки почв. Так, почвы таежно-лесной зоны имеют светлые, серые и белесые тона, почвы лесостепной зоны – серые и темно-серые, лугово-степной (черноземной) – темно-серые и черные, почвы сухих и пустынных степей – каштановые и бурые тона и т.д.

Окраска почв изменяется не только в зональном масштабе, но и внутри зон. Часто на небольшой площади встречаются почвы, резко отличающиеся одна от другой по цвету, что дает возможность судить о смене их и при картировании способствует более точному нанесению на карту.

В окраске почв, в их оттенках и переходах очень ярко отражаются особенности почвообразовательного процесса. Поэтому наблюдения за окраской, за изменением цветовых оттенков в различных почвах, а также в одной и той же почве, но в разных ее горизонтах могут дать много для понимания сущности происходящих в почвах процессов и для раскрытия их происхождения (генезиса).

Окраска почв имеет и большое агрономическое значение. Практики-земледельцы всех континентов с давних времен судили о качестве земель, о плодородии почв по их окраске. При этом большое плодородие почв чаще

ставилось в зависимость от богатства гумусом, а, следовательно, было связано с черной или темно-серой окраской. Окраска почвы определяется окраской тех групп веществ, из которых она складывается, но зависит также от механического состава, физического состояния и степени увлажнения.

Наиболее важными для окраски почв являются следующие три группы соединений: 1) гумус; 2) соединения железа; 3) кремнекислота, углекислая известь и каолин.

Гумусовые вещества обуславливают черную, темно-серую и серую окраску.

В некоторых случаях черная окраска может быть связана и с другими причинами. Так, в верхних горизонтах подзолистых и дерново-подзолистых почв встречаются в виде очень небольших пятен (пунктуации) скопления окислов и гидратов окислов марганца, имеющих черный цвет. В болотных почвах черный цвет иногда может быть обусловлен присутствием сернистого железа. И, наконец, темная окраска может зависеть от цвета почвообразующей породы, на которой почва сформировалась. Например, почвы, формирующиеся на юрских глинах или на углистых сланцах, имеют темную окраску всех горизонтов.

Соединения окисного железа придают почве красную, оранжевую и желтую окраску. Наибольшую роль из соединений окисного железа играют безводные ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и водные окислы (гидраты) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Соединения закисного железа окрашивают почву или отдельные ее горизонты и участки в сизые и голубоватые тона. Встречающийся, например, в болотных почвах вивианит придает им зеленовато-голубой оттенок. Кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), углекислый кальций ( $\text{CaCO}_3$ ) и каолинит обуславливают белую и белесую окраску. В ряде случаев заметную роль в приобретении почвой белесоватых оттенков могут играть гипс ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и легкорастворимые соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Различное сочетание указанных трех групп веществ определяет большое разнообразие почвенных цветов и оттенков.

На окраску влияет структурное состояние. Почвы, находящиеся в комковатом, зернистом или глыбистом состоянии, кажутся темнее, чем в распыленном (бесструктурном). Большое влияние на окраску оказывает влажность почвы. Влажные почвы всегда кажутся более темными, чем сухие. Более темная окраска почв в полевых условиях наблюдается утром и вечером. Поэтому определять ее в ранние и поздние часы нежелательно.

Окраску почвы обычно трудно бывает охарактеризовать каким-нибудь одним цветом, поэтому приходится указывать степень ее интенсивности (например, светло-бурая, темно-бурая), отмечать оттенки (например, белесая с желтоватым оттенком) или же называть промежуточные тона (коричнево-серая, серо-бурая). Если почвенные горизонты не имеют однородной окраски, их характеризуют как пестрые или пятнистые. При этом отмечают основной тон окраски и цвет пятен

## Механический состав почвы

Твердая фаза почвы состоит из частиц различной величины, которые называются механическими элементами или гранулами (табл. 4). Сумму всех механических элементов почвы размером меньше 0,01 мм называют физической глиной, а больше 0,01 мм – физическим песком. Кроме того, выделяют мелкозем, в который входят частицы меньше 1 мм, и почвенный скелет – частицы больше 1 мм.

Таблица 4

### Классификация механических элементов почвы

Название механических элементов	Размер механических элементов (в мм)
Камни	Больше 3
Гравий	3–1
Песок крупный	1–0,5
Песок средний	0,5–0,25
Песок мелкий	0,25–0,05
Пыль крупная	0,05–0,01
Пыль средняя	0,01–0,005
Пыль мелкая	0,005–0,001
Ил грубый	0,001–0,0005
Ил тонкий	0,0005–0,0001
Коллоиды	Меньше 0,0001

Отдельные группы механических элементов по-разному влияют на свойства почвы. Это объясняется неодинаковым их минералогическим и химическим составом и разными физическими и физико-химическими свойствами.

Относительное содержание в почве или породе механических элементов называется механическим составом, а количественное определение их – механическим анализом.

### Исследование механического состава почвы вручную

Если вы не вполне уверены, какая по составу почва на вашем участке, это можно проверить следующим способом: возьмите горсть влажной, но не мокрой земли и разотрите ее между пальцами.

Если структура почвы зернистая, если она не слипается и не скатывается в шарики, перед вами **супесчаная или песчаная почва**.

Если почва зернистая, но скатывается в шарик или комок, это **песчаный суглинок**.

Если почва имеет зернистую или липкую структуру и из нее можно между ладонями скатать колбаску, значит, вы имеете дело с **жирным песчаным суглинком**.

Если получившаяся колбаска гибкая, ее можно согнуть кольцом и она не разломится, это **глина**. Зная структурные свойства вашей почвы, вы сможете определить, какие меры необходимо принять для ее улучшения.

При исследовании почвы **вручную** (рис. 2) нетрудно убедиться, что отдельные частички почвы совершенно отличны друг от друга. В песчаных почвах или почвах с повышенным содержанием песка твердые частицы крупные и грубые, отчетливо чувствующиеся на ощупь. Чем больше склеивается почва, тем мельче, тоньше ее частички, что свидетельствует о высоком содержании глины в почве. Хорошая почва имеет смешанный состав грубых и тонких частиц, которые формируются в небольшие рыхлые комочки. Почва с высоким содержанием гумуса имеет приятный здоровый запах лесной земли, прелой листвы и травы.

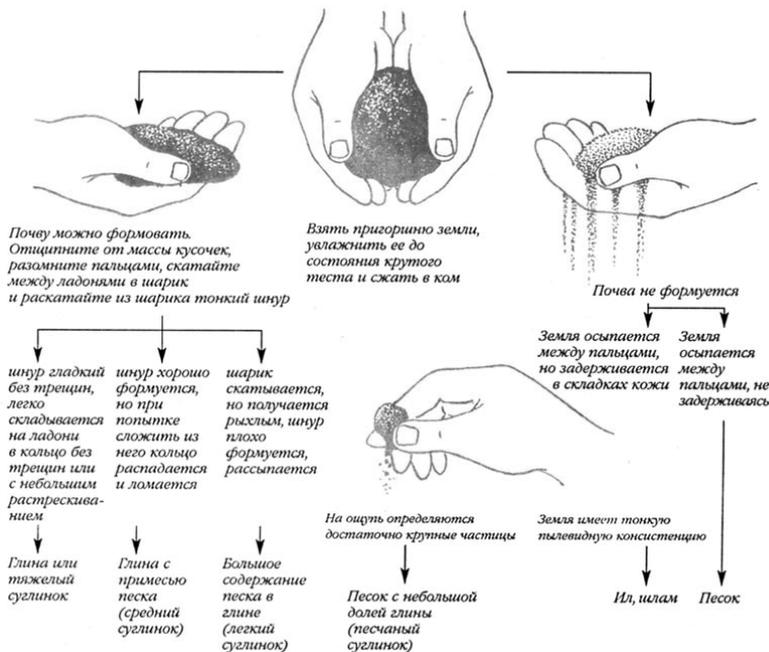


Рис. 2. Исследование почвы вручную

## Структура почвы

Структурой называют отдельности (агрегаты), на которые способна распадаться почва. Они состоят из соединенных между собой механических элементов и мелких агрегатов.

Форма, размер и качественный состав структурных отдельных в различных почвах, а также в одной почве, но в разных ее горизонтах неодинаковы.

Различают три основных типа структуры:

1) кубовидную – структурные отдельности равномерно развиты по трем взаимно перпендикулярным осям;

2) призмовидную – отдельности развиты преимущественно по вертикальной оси;

3) плитовидную – отдельности развиты преимущественно по двум горизонтальным осям и укорочены в вертикальном направлении.

Каждый из перечисленных типов в зависимости от характера ребер, граней и размера подразделяется на более мелкие единицы.

В зависимости от размера структуру подразделяют на следующие группы:

1) мегаструктура (глыбистая) – больше 10 мм; 2) макроструктура – 10–0,25 мм; 3) грубая микроструктура – 0,25–0,01 мм; 4) тонкая микроструктура – меньше 0,01 мм.

Почва может быть структурной и бесструктурной. При структурном состоянии масса почвы или породы разделена на отдельности той или иной формы и величины. При бесструктурном или раздельночастичном состоянии отдельные механические элементы, слагающие почвы, не соединены между собой в более крупные отдельности, а существуют раздельно или залегают сплошной цементированной массой. Типичным примером бесструктурного состояния является рыхлый песок. В бесструктурном состоянии могут находиться почвы и иного механического состава. Между структурными и бесструктурными почвами имеются и переходные почвы, у которых структура выражена слабо.

В любом из почвенных горизонтов структурные отдельности не бывают одного размера и формы. Чаще всего структура бывает смешанной, что при описании отмечают двумя или даже тремя словами: комковато-зернистая, комковато-пылеватая, комковато-пластинчато-пылеватая и т.д.

Различным генетическим горизонтам почв присущи определенные формы структуры. Так, комковатая и зернистая структура присуща дерновым горизонтам, пластинчато-листоватая – элювиальным, ореховатая – иллювиальным (особенно серым лесным почвам). Призматическая структура типична для иллювиальных горизонтов подзолистых и лесостепных почв, сформировавшихся на тяжелых покровных суглинках,

или для черноземов и каштановых почв, образовавшихся на суглинистых и глинистых породах, имеющих в поглощенном состоянии натрий.

При оценке почвенной структуры надо отличать морфологическое понятие структуры от понятия агрономического. В морфологическом отношении хороша структура, которая четко выражена, – ореховатая или призматическая иллювиального горизонта, пластинчатая – подзолистого и т.д. В агрономическом отношении благоприятной будет комковато-зернистая структура верхних горизонтов почвы размером от 0,25 до 10 мм.

### **Сложение почвы**

**Сложение** – внешнее выражение плотности и пористости почвы. Оно зависит от механического состава, структуры, а также деятельности почвенной фауны и развития корневых систем растений. Кроме того, плотность определяется и цементированием почвенных частиц минеральными коллоидами – кремнекислотой и полуторными окислами. По степени плотности почвы подразделяются на слитые (очень плотные), плотные, рыхлые и рассыпчатые.

Слитое сложение характеризуется очень плотным прилеганием частиц, образующих нередко сцементированную, с большим трудом разламывающуюся массу; нож в нее не входит, можно его лишь вбить. Присуще для иллювиальных горизонтов солонцов и сцементированных, оруденелых горизонтов подзолистых почв.

Плотное сложение требует значительных усилий для вдавливания ножа в почву. Оно типично для иллювиальных горизонтов суглинистых и глинистых почв.

Рыхлое сложение наблюдается в хорошо оструктуренных гумусовых горизонтах, а также в пахотных, если почву обрабатывали в спелом состоянии.

Рассыпчатое сложение характерно для пахотных горизонтов песчаных и супесчаных почв. Частицы почвы не связаны друг с другом, и масса почвы обладает сыпучестью.

Пористость характеризуется формой и величиной пор внутри структурных отдельностей или между ними.

По расположению пор внутри структурных отдельностей различают следующие типы сложения: 1) тонкопористое – почва пронизана порами диаметром менее 1 мм; 2) пористое – диаметр пор колеблется от 1 до 3 мм; примером подобного сложения может служить лёсс; 3) губчатое — в почве встречаются пустоты размером от 3 до 5 мм; 4) ноздреватое (дырчатое) – в почве имеются пустоты диаметром от 5 до 10 мм; подобное сложение, обусловленное деятельностью многочисленных землероев, встречается в сероземных почвах, оно характерно также для известковых туфов; 5) ячеистое – пустоты превышают 10 мм, встреча-

ется в субтропических и тропических почвах; б) трубчатое – пустоты в виде каналов, прорытые землероями.

По расположению пор между структурными отдельностями различают следующие типы сложения почв в сухом состоянии: 1) тонкотрещиноватое – при ширине полостей меньше 3 мм; 2) трещиноватое – при ширине полостей от 3 до 10 мм; 3) щелеватое – полости шириной больше 10 мм.

Сложение – важный показатель при агрономической оценке почвы. От него зависит возможность обработки почвы сельскохозяйственными орудиями, а также проникновение воды и корней растений в почву.

### **Новообразования почвы**

Новообразования – скопления веществ различной формы и химического состава, которые формируются и откладываются в горизонтах почвы. В результате физических, химических и биологических процессов, происходящих в почвах, а также непосредственного воздействия на почву растений и животных возникают новообразования химического и биологического происхождения. Химические новообразования в почве возникают вследствие химических процессов, которые приводят к появлению различного рода соединений. Последние могут выпадать в осадок или на месте образования, или, перемещаясь с почвенным раствором в горизонтальном, вертикальном направлениях, в некотором (иногда значительном) отдалении от места своего первоначального возникновения. Выпадая в осадок вследствие коагуляции, кристаллизации или под влиянием других причин и накапливаясь при многократном повторении указанных явлений, эти соединения формируются в химические новообразования.

**Химические новообразования** по форме разделяют на следующие группы: 1) выцветы и налеты – химические вещества (например, растворимые соли) выступают на поверхности почвы или на стенке разреза в виде тончайшей пленочки; 2) корочки, примазки, потеки, выступая на поверхности почвы или по стенкам трещин, образуют слой небольшой толщины; 3) прожилки и трубочки – вещества занимают ходы червей или корней, поры и трещины почвы; 4) конкреции и стяжения – скопления различных веществ более или менее округлой формы; 5) прослойки – вещества накапливаются в больших количествах, пропитывая отдельные слои почвы.

По составу химические новообразования подразделяют на следующие группы.

1. Скопления легкорастворимых солей, главным образом  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Они встречаются в засоленных почвах и породах, чаще в условиях сухой полупустынной и пустынной степи.

Наиболее характерные формы скопления легкорастворимых солей – налеты и выцветы, белые корочки и примазки, крупинки и отдельные кристаллы солей.

1. Скопления гипса. Они отмечаются в тех же почвах, что и легкорастворимые соли. Характерными формами являются выцветы и налеты, корочки и прожилки. Если прожилки гипса образуют сложную сеть, их называют лжегрибницей за сходство с белыми нитями мицелия грибов. Гипс встречается также в форме крупных кристаллов, стекловидных пластинок или крупных сердцевидных сростков, называемых «земляные сердца».

2. Скопления углекислой извести. Ее новообразования встречаются в почвах почти всех зон, но наиболее типичные формы образуются в черноземах. По форме они подразделяются на: а) налеты, придающие почве «седину»; б) известковую плесень в виде скопления тончайших игольчатых кристаллов углекислого кальция; в) карбонатную лжегрибницу, или псевдомицелий, – очень тонкие прожилки мучнистой кристаллической извести; г) белоглазку – белые рыхлые округлой формы диаметром 1-2 см скопления извести с резко очерченными краями, четко выступающие на фоне почвенных горизонтов; д) журавчики – плотные скопления извести различной формы и размера; е) дутики – такие же скопления извести, как и журавчики, но пустые внутри; ж) погремки, или орляки, – большие и плотные скопления извести в диаметре до 10 см, внутри пустые, с отвалившимися твердыми кусочками извести, которые гремят при встряхивании; з) желваки – большие плотные скопления извести, достигающие в поперечнике 20 см; и) слои мергеля, или луговой извести, встречающиеся в низинных торфяниках и заболоченных почвах в поймах рек. Образуются в результате приноса углекислого кальция грунтовыми водами и отложения его в толще почвенных горизонтов.

3. Скопления окислов и гидратов окисей железа, марганца и фосфорной кислоты. Эти образования наиболее характерны для почв дерново-подзолистой зоны и влажных субтропиков, а в условиях избыточного увлажнения нередко встречаются и в почвах других зон.

По форме они подразделяются на: а) налеты, пленки и выцветы бурого и темно-бурого цвета, образующиеся с поверхности структурных отдельностей или по стенкам трещин; б) примазки, пятна и потеки различного цвета и оттенка (охристо-ржавые, коричнево-бурые, черные и т.д.); в) псевдофибры и ортзанды – прожилки и прослойки полутонных окислов в песчаных почвах и породах; мощность их колеблется от долей сантиметра до 10–20 см; наиболее тонкие прослойки называют псевдофибрами, а широкие – ортзандами; почвы или породы с указанными образованиями бывают прочно сцементированы и приобретают характерное полосатое строение («тигровые» пески); г) железистые тру-

бочки – скопления железа по корневым ходам; д) конкреции и бобовины – прочные скопления округлой формы величиной от мелкой дробинки до грецкого ореха; иногда они выступают на вертикальной стенке разреза в виде беспорядочно разбросанных темно-бурых или черных точек и тогда получают название железо-марганцевой пунктуации; е) ортштейн, рудяк – плотные скопления полуторных окислов, соединений фосфора и органического вещества; образуют сплошные прочно сцементированные прослойки темно-бурого или почти черного цвета.

4. Закисные соединения железа. Они образуются в условиях избыточного увлажнения почв при анаэробных процессах, поэтому встречаются главным образом в болотных и заболоченных почвах.

Закисные соединения железа встречаются в виде сизоватых или сизовато-серых пленок и пятен, и сизоватых корочек на поверхности структурных отдельностей и по стенкам трещин, а также в виде сухих выцветов вивианита чаще всего в торфяных почвах.

5. Скопления кремнекислоты встречаются в виде следующих форм: а) кремнеземистая присыпка – тончайший белесый налет на поверхности структурных отдельностей, представляющий собой мелкие фракции кварца и полевых шпатов, с поверхности которых удалены пленки гумуса и гидроокиси железа; б) прожилки и пятна – скопления кремнезема округлой формы в порах и более крупных промежутках.

В подзолистом горизонте подзолистых почв кремнекислота пропитывает весь горизонт и образует отдельные затеки, языки, карманы, которыми он внедряется в нижележащие горизонты.

6. Выделения и скопления органических веществ: а) гумусовые потеки и корочки, покрывающие поверхность структурных отдельностей или стенки трещин черной лакировкой; б) гумусовые пятна, карманы, языки – проникновение перегнойных веществ в нижележащие горизонты по трещинам на значительную глубину.

**Новообразования биологического происхождения** (животного и растительного) могут иметь следующие формы: а) червотчины – извилистые ходы – каналы червей; б) капролиты – образования в виде небольших клубочков, представляющие собой кусочки земли, прошедшие через пищеварительный аппарат червей и пропитанные их выделениями; в) кротовины – пустые или заполненные ходы роющих животных (сусликов, сурков, кротов и др.); г) корневины – сгнившие крупные корни растений; д) дендриты – узоры мелких корешков на поверхности структурных отдельностей.

По новообразованиям в почве можно судить о ее генезисе и агрономических свойствах. Так, сизоватые и ржаво-охристые пятна в верхних горизонтах говорят о том, что почвы образовались в условиях некоторого заболачивания. И если эти новообразования – результат современного, а не ранее протекавшего почвообразовательного процесса,

то они указывают на явно неблагоприятные агрономические свойства таких почв для сельскохозяйственных культур.

### **Включения почв**

Включениями называют присутствующие в почве тела органического или минерального происхождения, образование которых не связано с почвообразовательным процессом.

К включениям относятся: 1) корни и другие части растений различной степени разложения (корневища, луковицы, запаханные пожнивные остатки и навоз, остатки лесной подстилки и т.д.); 2) раковины и кости животных; 3) валуны и другие обломки горных пород; 4) кусочки кирпича, угля, стекла и т.п.; 5) археологические находки (кости животных, посуда или ее черепки, остатки оружия и украшений и т.п.).

При описании почвенного разреза, кроме учета рассмотренных выше морфологических признаков, определяют механический состав, степень увлажнения и некоторые химические свойства почвы.

### **Оформление результатов**

В экспериментальной части отчета должна быть представлена морфологическая характеристика почвы. Сделать вывод о состоянии почвы на территории города – оценить условия для укоренения и произрастания растений, установить – требуют ли почвы регулярного рыхления, полива, внесения органических удобрений, извести. Отнести почву к классификационной группе (по: Строганова М.Н. Классификация городских почв / М.Н. Строганова, А.Д. Мягкова, Т.В. Прокофьева // Проблемы антропогенного почвообразования: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 16–21 июня 1997 г. Т. 2. –М., 1997. – С. 234–239): 1) естественные ненарушенные; 2) естественно-антропогенные поверхностно преобразованные (естественные нарушенные); 3) антропогенные глубоко преобразованные урбаноземы; 4) техногенные поверхностные почвоподобные образования (урботехноземы).

## **2.4. Лабораторная работа 2. Физико-химические свойства почв**

### **2.4.1. Приготовление почвенных вытяжек**

#### **2.4.1.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Магнитная мешалка*

*Весы технические*

*Ступки и пестики керамические 1 шт.*

*Конические колбы, 250 мл – 6 шт.*

*Стеклянные воронки для фильтрования – 3 шт.*

*Стеклянные стаканы, 100–150 мл – 3 шт.*  
*Стеклянная палочка – 3 шт.*  
*Бумажный фильтр синяя лента*  
*Калька*  
*Бидистиллированная вода*  
*Р-р соли NaCl, 1 н. (растворить 58,5 г. соли в 1 л. воды)*

#### **2.4.1.2. Приготовление водной и солевой почвенных вытяжек**

Приготовление **водной вытяжки почвы** производится согласно ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.

К навеске почвы массой 20 г прилить 50 мл бидистиллированной воды. Установить колбы на поверхность магнитной мешалки, зафиксировать таким образом, чтобы колбы не соприкасались друг с другом, взбалтывать в течение 2-х часов.

Приготовление **солевой вытяжки** производится согласно ГОСТ 26483-85 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО.

К навеске почвы массой 30 г прилить 75 мл 1 н. раствора KCl. Суспензию оставить на 24 ч, после настаивания перемешать на электро-механической мешалке в течение 1 мин и фильтровать через бумажные фильтры. Первую мутную порцию фильтрата объемом 10-15 мл отбросить. Если работа проводится без настаивания, тогда произвести перемешивание суспензий на магнитной мешалке в течение 1 часа.

**Приготовить два фильтрата солевой вытяжки!** Фильтраты используются для последующего анализа (определений обменной кислотности, обменного алюминия, а также нитратов, обменного аммония, подвижной серы, обменного марганца, обменного, кальция и обменного (подвижного) магния).

#### **2.4.2. Определение рН соляной и водной вытяжек ионометрическим методом**

##### **2.4.2.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Иономер И-500*  
*Почвенные вытяжки*  
*Электрод стеклянный для определения рН*  
*Электрод сравнения хлорсеребряный*  
*Буферные растворы с рН 4,01, 6,86 и 9,18, приготовленные из стандарт-титров.*

### 2.4.2.2. Потенциометрический метод анализа. Характеристика метода

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС):

$$E = E_1 - E_2, \quad (1)$$

где  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС);

$E_1$  и  $E_2$  – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода  $E$  связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}, \quad (2)$$

где  $E_0$  – стандартный потенциал редокс-системы;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К);

$T$  – абсолютная температура, К;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль;

$n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы;

$[ox]$ ,  $[red]$  – их молярные концентрации;

$\Gamma_{ox}$ ,  $\Gamma_{red}$  – коэффициенты активности.

$E = E_0$  при  $a_{ox} = a_{red} = 1$ , причем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Подставляя  $T=298,15$  и числовые значения констант в уравнение, получаем для 25°C.

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}, \quad (3)$$

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода – это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородного электрода.

Конструктивно стандартный водородный электрод представляет собой платинированную платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) и погруженную в раствор кислоты с активностью ионов  $H^+$ , равной единице. При работе водородного электрода протекает реакция:  $H_2(z) = 2H^+ + 2e^-$ .

В практической работе вместо хрупкого и нередко капризного водородного электрода применяют специальные, более удобные в работе стабильные электроды сравнения, потенциал которых по отношению к стандартному водородному электроду точно известен.

Предыдущее уравнение можно переписать

$$E = E_0' + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \quad (4)$$

$$E_0' = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \quad (5)$$

Величину  $E_0'$  называют формальным потенциалом. Как видно, формальный потенциал характеризует систему, в которой концентрации (а не активности) всех участников равны 1,0 моль/л. Формальный потенциал включает в себя коэффициенты активности, т.е. зависит от ионной силы раствора. Если коэффициент активности равен 1, то  $E_0' = E_0$ , т.е. формальный потенциал совпадает со стандартным. Точность такого приближения для многих расчетов оказывается достаточной.

Природа возникновения потенциала различна. Можно выделить следующие три основные классы потенциалов, которые не исчерпывают, конечно, всего многообразия. Это:

1. Электродные потенциалы.
2. Редокс-потенциалы.
3. Мембранные потенциалы.

Хотя под термином «электродный потенциал» нередко имеют в виду любой потенциал, независимо от механизма его возникновения, в более узком понимании – это потенциал непосредственно связанный с материалом электрода. Например, цинковый электрод:  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{0_{Zn^{2+}/Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Zn^{2+}}, \quad (6)$$

Активность свободного металла принимается равной единице. Электродные потенциалы отличаются от редокс-потенциалов, для которых материал электрода не имеет значения, так как они химически инертны по отношению ко всем веществам в растворе, и от мембранных, для которых разность потенциалов на мембране измеряется с помощью пары других (в принципе, возможно, одинаковых) электродов.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

#### **2.4.2.3. Выполнение измерений**

Проводят настройку рН-метра или иономера по трем буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18, приготовленным из стандарт-титров. Погружают электроды в суспензии и измеряют величину рН. Показания прибора считывают не ранее чем через 1–1,5 мин после погружения электродов в суспензию.

Во время **измерения рН солевой вытяжки** настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН 4,01.

Во время **измерения рН водной вытяжки** настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН 6,86.

Для ускорения установления потенциала допускается перемешивание анализируемых суспензий после погружения в них электродов.

За результат анализа принимают значение единичного определения рН. Значения рН считывают со шкалы прибора с точностью не ниже 0,1 единицы рН.

Допускаемые отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при вероятности  $P = 0,95$  составляют 0,2 единицы рН.

#### **Оформление результатов**

В экспериментальной части отчета должны быть представлены значения величины рН водной и солевой вытяжки. Полученные значения рН сравнить с таковыми, характерными для бурых почв Приморского края, а также для городских почв (урбаноземов) – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод о реакции среды – нейтральной, щелочной, кислой.

### **2.5. Лабораторная работа 3. Определение органического вещества методом фотометрического анализа**

#### **2.5.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Фотоэлектроколориметр*  
*Баня водяная*

*Весы технические*

*Пробирки стеклянные термостойкие, 50 мл.*

*Штатив для пробирок*

*Бюретка (для отмеривания 10 мл хромовой смеси)*

*Палочки стеклянные, длиной 30 см.*

*Цилиндр мерный, 50 мл.*

*Груша резиновая со стеклянной трубкой (для барбатации)*

*Бюретка, 50 мл.*

*Колбы мерные, 1 л.*

*Кружка фарфоровая, 2 л.*

*Колба коническая, 1 л.*

*Колбы конические, 100 мл.*

$KMnO_4$ , 0,1 н. для приготовления соли Мора – растворить 3,1 г. соли в 1 л. воды (или приготовить из стандарт-титра).

$H_2SO_4$ , 1 н. для приготовления соли Мора (серная кислота с концентрацией 95% и плотностью 1,84 г/мл) – в колбу наливают 250 мл воды, приливают 28 мл кислоты и остаток воды (750 мл). Закрывают колбу пробкой, тщательно перемешать.

$H_2SO_4$ , конц. для приготовления соли Мора и хромовой смеси – 1,1 дм<sup>3</sup>.

*Раствор восстановителя – соль Мора* (40,0±0,1 г соли Мора или 27,8±0,1 г 7-водного серноокислого железа (II) растворяют в 700 см<sup>3</sup> раствора  $H_2SO_4$  (1 моль/дм<sup>3</sup>), фильтруют через двойной складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки водой. Концентрацию раствора проверяют титрованием по раствору  $KMnO_4$  (0,1 моль/дм<sup>3</sup>). Для титрования в три конические колбы отмеривают с помощью бюретки по 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора восстановителя, приливают по 1 см<sup>3</sup> конц.  $H_2SO_4$ , 50 см<sup>3</sup> воды и титруют раствором  $KMnO_4$  до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Для вычисления коэффициента поправки используют среднее арифметическое значение результатов трех титрований). Раствор хранят в бутылки из темного стекла, к которой с помощью сифона присоединяют бюретку. Для предохранения раствора от окисления кислородом воздуха к бутылки присоединяют склянку Тищенко с щелочным раствором сернистокислого натрия. Коэффициент поправки проверяют не реже чем через 3 дня.

*Щелочной раствор  $Na_2SO_4$*  для хранения раствора соли Мора – 40,0±0,1 г безводного или 80,0±0,1 г 7-водного  $Na_2SO_3$  растворяют в 700 см<sup>3</sup> воды. (10,0±0,1) г гидроокиси калия растворяют в 300 см<sup>3</sup> воды. Приготовленные растворы смешивают.

*Раствор окислителя – хромовая смесь* – 40,0±0,1 г тонкоизмельченного двуххромовоокислого калия ( $K_2CrO_4$ ) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в воде, доводя объем до метки, и

переливают в фарфоровую кружку. К приготовленному раствору приливают порциями по  $100 \text{ см}^3$  с интервалом в 10–15 мин  $1 \text{ дм}^3$  концентрированной серной кислоты. Кружку с раствором накрывают стеклом и оставляют до полного охлаждения. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Вода дистиллированная.

Бумажные фильтры, синяя лента

### 2.5.2. Фотометрический анализ. Характеристика метода

Любое вещество поглощает и отражает электромагнитное излучение. Вещества, поглощающие излучение с длинами волн 400–760 нм (видимый свет), окрашены. Наряду с поглощением и отражением видимого света для анализа часто используют поглощение излучения в ультрафиолетовой (200–400 нм) и инфракрасной (0,8–25 мкм) областях спектра. Характер и величина поглощения и отражения света зависят от природы веществ и концентрации его в растворе. Это и используют для качественного и количественного анализа оптическими методами, в частности методами светопоглощения (Алесковский В.Б. и др., 1971).

#### Фотоколориметрия

Фотоколориметрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия) относится к оптическим методам анализа. Фотоколориметрический метод основан на способности вещества поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона.

Поглощение квантов  $h\nu$  электромагнитного излучения оптического диапазона молекулой или ионом обусловлено переходом электронов на орбитали с более высокой энергией. Каждая молекула обладает определенным набором возбужденных квантовых состояний, отличающихся значением энергии, поэтому интенсивно поглощаются те кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения молекулы. Характер поглощения зависит от природы вещества, на этом основан качественный анализ.

За формирование аналитического сигнала ответственными являются в основном  $d \rightarrow d^*$ - и  $p \rightarrow p^*$ -переходы.

$d \rightarrow d^*$  – переходы характерны для аква-ионов и некоторых комплексных соединений d-элементов с неполностью заполненными d-орбиталями.  $p \rightarrow p^*$  – переходы свойственны молекулам органических соединений и обеспечивают их окраску.

#### Основные величины, характеризующие светопоглощение

Если пропустить через слой вещества (в частном случае раствора) пучок света с интенсивностью  $I_0$ , то после прохождения через этот слой его интенсивность уменьшится до  $I_t$ . Обычно потерями излучения вследствие отражения можно пренебречь и тогда отношение характери-

зует пропускание (поглощение) света. Величина пропускания  $T$  может изменяться от 0 до 1. Иногда эту величину выражают в процентах. Если величина  $T$  отнесена к толщине слоя в 1 см, то она называется коэффициентом пропускания.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (7)$$

Поглощение излучения можно характеризовать величиной оптической плотности  $D$ :

$$D = -\lg T, \quad (8)$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t}. \quad (9)$$

Величина оптической плотности может принимать любые положительные значения (от 0 до  $\infty$ ).

### Основной закон светопоглощения

В соответствии с основным законом светопоглощения – законом Бугера – Ламберта – Бера – между поглощением излучения раствором и концентрацией в нем поглощающего вещества существует зависимость

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C} \quad (10)$$

где  $C$  – концентрация вещества, поглощающего свет, моль/л;  $l$  – толщина слоя раствора, поглощающего свет, см;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения.

Величина  $\varepsilon$  зависит от природы вещества, поглощающего свет, от выбранной длины волны и температуры.

Используя уравнение (7), можно уравнение (10) преобразовать в следующее:

$$T = 10^{-\varepsilon l C} \quad (11)$$

С учетом уравнения (8) получим

$$D = \varepsilon l C, \quad (12)$$

т.е., если светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе. В этом случае график зависимости оптической плотности от концентрации выражается прямой линией, идущей от начала координат (рис. 3).

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для монохроматического излучения в средах с постоянным показателем преломления.

При изменении концентрации вещества в растворе не должно происходить химических превращений (полимеризации, конденсации, гидролиза, диссоциации и т.д.). С изменением температуры молярный коэффициент погашения изменяется сравнительно мало.

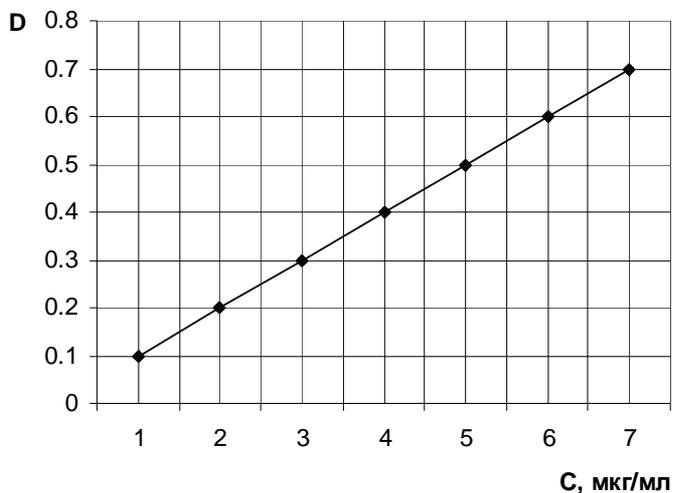


Рис. 3. Калибровочный график

### 2.5.3. Метод градуировочного графика при расчете концентрации вещества по величине аналитического сигнала

При использовании метода градуировочного графика готовится серия стандартных растворов с разными концентрациями вещества, которые считаются точно известными. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала (измеряют оптическую плотность каждого из растворов). Для каждой точки делают не менее 3-х параллельных определений. Обычно для расчетов используют линейную зависимость величины аналитического сигнала от концентрации, хотя метод градуировочного графика может быть использован и в случае нелинейных зависимостей. Установление математической зависимости  $A = f(C)$  в практике фотометрического анализа для построения градуировочных графиков и расчета коэффициентов уравнения регрессии используется метод наименьших квадратов, который имеет погрешность 1–5% при доверительной вероятности 95%. В фотометрических методах она выражается обычно линейной и, значительно реже, параболической зависимостью.

Градуировочный график строят, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации  $C$ , а по вертикальной – соответствующие им

значения оптической плотности  $A$ , рассчитанные по методу наименьших квадратов. Следует убедиться в том, что зависимость концентрации от оптической плотности – линейная (по критерию Фишера), т.е. выражается на графике прямой линией.

По градуировочной кривой (точнее по уравнению линейной регрессии) в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают в ту же кювету, для которой построена градуировочная кривая, и, включив тот же светофильтр, определяют оптическую плотность раствора. Затем находят концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

Линейная градуировочная зависимость описывается уравнением (13), если полученная прямая не проходит через начало координат, и уравнением (14), если проходит.

$$y = a + bx \quad (13)$$

$$y = bx \quad (14)$$

Коэффициент  $b$  (угловой коэффициент, *slope*) характеризует угол наклона градуировочного графика (коэффициент чувствительности –  $S$ ), а свободный член  $a$  (*intercept*) – величина сигнала контрольного опыта. Лучше, если величина  $a$  статистически неотличима от 0, т.е. градуировочная зависимость описывается уравнением (14).

Уравнения (13) и (14) можно получить методом наименьших квадратов: коэффициенты  $a$  и  $b$  должны быть такими, чтобы сумма квадратов отклонений реальных значений от рассчитанных по полученному уравнению была минимальной. Согласно методу наименьших квадратов, коэффициенты  $a$  и  $b$  рассчитываются по формулам (15) и (16) соответственно.

$$b = \frac{\sum xy - n\bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2} \quad (15)$$

$$a = \frac{\sum y - b\sum x}{n} \quad (16)$$

Если же градуировочная зависимость описывается уравнением (13), то для расчета его коэффициента используется формула (17).

$$b = \frac{\sum xy}{\sum x^2} \quad (17)$$

Полученное уравнение градуировочного графика может быть использовано для расчета неизвестной концентрации определяемого вещества по величине аналитического сигнала. «Качество» полученного

градуировочного графика может быть охарактеризовано коэффициентом корреляции ( $r$ ). Чем ближе значение этого коэффициента к 1, тем меньше разброс точек относительно полученной прямой. Для практических целей рекомендуется использовать градуировочные графики с  $r \geq 0,99$ .

Градуировочный график желательно строить в таком интервале, чтобы неизвестная концентрация вещества попадала примерно в его середину, так как погрешность при этом будет минимальной.

Периодически 1 раз в месяц или в квартал, при замене новой партии реактивов, либо после ремонта фотоколориметра градуировочную кривую проверяют по 2–3-м свежеприготовленным стандартным растворам и реагентам.

### Вычисление метрологических характеристик результатов анализа

После того как определена функциональная зависимость  $y = a + bx$  (рис. 4) и рассчитаны значения  $a$ ,  $b$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , по данным измерений аналитического сигнала  $y$  (оптическая плотность  $A$ ) анализируемых проб рассчитывают метрологические характеристики результата анализа.

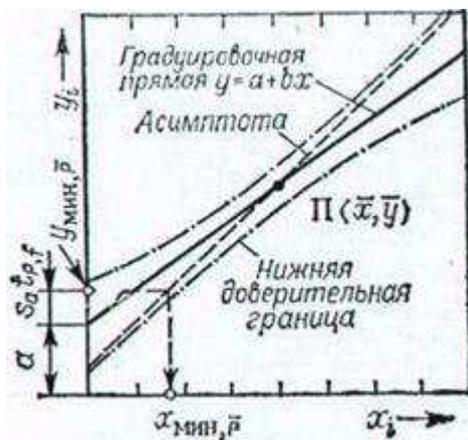


Рис. 4. Оперативный контроль точности

### Доверительный интервал результата анализа

В качестве характеристики случайной составляющей погрешности результата анализа принимают наибольшее возможное значение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности (показатель) —  $\sigma(\Delta)$ .

В качестве характеристики систематической составляющей принимают границы интервала (нижняя граница  $\Delta_{сн}$ , верхняя граница  $\Delta_{св}$ ), в

которых неисключенная систематическая составляющая погрешности находится с принятой вероятностью Р.

**Контроль сходимости** результатов параллельных определений при анализе одной пробы следует проводить по двум параллельным результатам анализа  $X_1$  и  $X_2$ , полученным в одинаковых условиях. Считается, что методика находится в контрольном состоянии, если расхождение между параллельными определениями не превышает допустимого, то есть выполняется условие:

$|X_1 - X_2| \leq d$ , где  $d$  – норматив контроля сходимости – значение допустимого расхождения между параллельными определениями. При выполнении данного условия среднее арифметическое значение ( $X = (X_1 + X_2) / 2$ ) принимается за результат анализа. В противном случае анализ следует повторить, используя резервную пробу. Контроль сходимости следует проводить при каждом анализе.

### **Контроль воспроизводимости**

Образцами для контроля являются реальные пробы анализируемых объектов. Контроль воспроизводимости следует проводить по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях ( $X_1$  и  $X_2$ ), допускаемых методикой, например, в разные дни, разными руками, на разных приборах данного типа, с использованием разной посуды и реактивов и т.д.

Методика находится в контрольном состоянии, если выполняется условие:

$|X_1 - X_2| \leq D$ , где  $D$  – норматив контроля воспроизводимости допустимого расхождения в результате анализа пробы в различных условиях.

В противном случае один результат или оба неверны, анализ необходимо повторить.

Контроль воспроизводимости обязательно следует проводить при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора и т.д.

**Контроль точности** результатов анализа можно проводить по вариантам:

1. В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы стандартных образцов (ГСО), по составу адекватные пробам анализируемых объектов.

Если предварительно установлено, что в анализируемой пробе отсутствует определяемый компонент, то образцами для контроля точности может служить реальная проба с добавками ГСО определяемого компонента в диапазоне определяемых концентраций. Добавка делается на самой ранней стадии (до пробоподготовки). Тогда контроль точности результатов анализа можно проводить путем сравнения результатов анализа стандартного образца (образца для контроля) и аттестованным

значением концентрации элемента в стандартном образце (образце для контроля). В этом случае расхождения результатов анализа ( $X$ ) стандартного образца и его аттестованного значения ( $C_{am}$ ) не должны превышать значений  $K$ , приведенных в прописи методики анализа:

$|X - C_{am}| \leq K$ , где  $K$  – норматив оперативного контроля точности – значение допустимого расхождения между результатом анализа стандартного (контрольного) образца и аттестованного значения содержания компонента в нем.

### 2.5.3. Выполнение измерений

Определение органического вещества в почве производится согласно ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества.

#### Подготовка почвенного образца для взвешивания

Выбираем из почвы пинцетом се органические включения, перетираем в ступке, просеиваем через сито с диаметром отверстий 0,25 мм.

#### Приготовление растворов сравнения

В девять пробирок наливают по 10 мл хромовой смеси и нагревают их в течение 1 ч в кипящей водяной бане вместе с анализируемыми пробами. После охлаждения в пробирки приливают указанные в табл. 5 объемы дистиллированной воды и раствора восстановителя. Растворы тщательно перемешивают барбатацией воздуха.

Таблица 5

#### Приготовление растворов сравнения

Характеристика раствора	Номера растворов сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем воды, мл	40	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя, мл	0	2	4	8	10	15	20	25	30
Масса органического вещества, эквивалентная объему восстановителя в растворе сравнения, мг	0	1,03	2,07	4,14	5,17	7,76	10,3	12,9	15,5

## Окисление органического вещества

Перед началом работы определяют предположительное содержание органического вещества в почве по табл. 6.

Таблица 6

### Определение массы навески

Массовая доля органического вещества, %	Масса пробы для анализа, мг
До 2	500 – 700
4	250 – 350
7	100 – 200
Свыше	50 – 100

В три пробирки, установленные в штативах, отмерить точное количество измельченной и просеянной почвы. К пробам прилить по 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси. В каждую пробирку поместить стеклянную палочку и тщательно перемешать пробу с хромовой смесью. Затем штативы с пробирками опустить в кипящую водяную баню. Уровень воды в бане должен быть на 2–3 см выше уровня хромовой смеси в пробирках. Продолжительность нагревания суспензий – 1 ч с момента закипания воды в бане после погружения в нее пробирок. Содержимое пробирок перемешивать стеклянными палочками через каждые 20 мин. По истечении 1 ч штативы с пробирками поместить в водяную баню с холодной водой. После охлаждения в пробирки прилить по 40 см<sup>3</sup> воды. Затем из пробирок вынуть палочки, тщательно перемешать суспензии барбатацией воздуха и оставить для оседания твердых частиц и полного осветления надосадочной части раствора. Вместо отстаивания допускается проводить фильтрование суспензий через беззольные фильтры (синяя лента).

### Фотометрирование растворов

Фотометрирование растворов проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1–2 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 590 нм или используя оранжево-красный светофильтр с максимумом пропускания в области 560–600 нм. Растворы в кювету фотоэлектроколориметра переносят осторожно, не взмучивая осадка.

### Обработка результатов

Массу органического вещества в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику. При построении градуировочного гра-

**фика** по оси абсцисс откладывают массу органического вещества в миллиграммах, соответствующую объему восстановителя в растворе сравнения, а по оси ординат – соответствующее показание прибора. Массовую долю органического вещества ( $X$ ) в процентах вычисляют по уравнению

$$X = (mK/m_1)100 \%, \quad (18)$$

где  $m$  – масса органического вещества в анализируемой пробе, найденная по графику, мг;

$K$  – коэффициент поправки концентрации восстановителя;  $m_1$  – масса пробы, мг;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Для контроля правильности результатов анализа одновременно с пробами почв и в тех же условиях анализируют стандартные образцы почв. Анализ стандартных образцов проводят в однократной повторности.

Допускаемые относительные отклонения от аттестованного значения стандартного образца для двусторонней доверительной вероятности  $P = 0,95$  указаны в табл. 7.

*Таблица 7*

#### Допускаемые отклонения

Массовая доля органического вещества, %	Допускаемые отклонения, % (отн.)
до 3	20
свыше 3 до 5	15
> 5 > 15	10

#### Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должен быть представлен градуировочный график, показание прибора ( $m$ ), формула расчета органического вещества, рассчитанное значение массовой доли органического вещества ( $X$ ). Сравнить полученное значение массовой доли органического вещества с таковым, характерным для бурых почв Приморского края, а также для городских почв (урбаноземов) – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод об обеспеченности почвы органическим веществом.

## 2.6. Лабораторная работа 4. Определение засолённости почв (качественный и количественный анализ хлорид-ионов, сульфат-ионов, фосфат-ионов, карбонат-ионов)

### 2.6.1. Качественный анализ хлорид-ионов, сульфат-ионов, фосфат-ионов, карбонат-ионов

#### 2.6.1.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Весы технические*

*Магнитная мешалка*

*Сито с отверстиями 1 мм.*

*Ступка с пестиком*

*Калька*

*Фильтр обеззоленный синяя лента*

*Цилиндр мерный, 25 мл*

*Колба коническая, 50 мл*

*Воронка стеклянная,  $d=10$  см.*

*Пробирки, 20 мл – 3 шт.*

*Пипетка мерная, 1 мл.*

*Пипетки мерные, 5 мл – 2 шт.*

*Стеклянная палочка*

*Капельница с растворами:*

–  $\text{HNO}_3$  разб.(1:150).

–  $\text{AgNO}_3$ , 0,01 н. (17 г реактива и растворяют в 1 л дистиллированной воды. Титр приготовленного раствора устанавливают через 7-10 дней по химически чистому хлористому натрию. Для этого в стеклянный стаканчик емкостью 0,3-0,5 мл берут с точностью до 0,0001 г навеску в 0,1-0,2 г дважды перекристаллизованного хлористого натрия и, опустив стаканчик в коническую колбу, растворяют в 25-30 мл дистиллированной воды. Раствор хлористого натрия титруют раствором азотнокислого серебра в присутствии 0,5 мл 10%-ного раствора хромовокислого калия при непрерывном перемешивании содержимого колбы до появления не исчезающей при взбалтывании красновато-бурой окраски. Титр раствора вычисляют по следующей формуле:  $T_{\text{AgNO}_3} = g \cdot 169,9/58,46V$  г/мл, где  $g$  – навеска хлористого натрия, г; 169,9 – эквивалент азотнокислого серебра; 58,46 – эквивалент хлористого натрия;  $V$  – количество раствора азотнокислого серебра, пошедшего на титрование, мл. Поправку 0,1 н. раствора азотнокислого серебра получают путем деления установленного титра раствора на титр точно 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ , т. е. 0,01699 г/мл. Титр 0,1 н. раствора азотнокислого серебра обычно устанавливают по 2-3 навескам

хлористого натрия. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла).

–  $\text{HCl}$ , 10% (отмеряют 10 г  $\text{HCl}$ , добавляют небольшими порциями в дистиллированную воду, и доводят до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой)

–  $\text{BaCl}_2$ , 10% (растворяют 10 г  $\text{BaCl}_2$  в небольшом количестве дистиллированной воды, и доводят до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой)

Молибденовокислый аммоний  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , 2,5 % (25 г соли растворяют в 200 мл воды при нагревании. Одновременно в мерную колбу на 1 л приливают 500 мл воды и очень осторожно, по стенкам колбы, без перемешивания, вливают небольшими порциями 280 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.). После остывания обоих растворов в серную кислоту небольшими порциями, при постоянном помешивании, приливают раствор  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot \text{H}_2\text{O}$ . После охлаждения общий объем доводят до 1 л).

$\text{HCl}$ , 0,2 н (отмерить 18 г  $\text{HCl}_{\text{конц.}}$  плотностью  $\rho=1,174$  г/см<sup>3</sup>, или 17 г  $\text{HCl}_{\text{конц.}}$  плотностью  $\rho=1,188$  г/см<sup>3</sup>; отмеренный объем кислоты осторожно при перемешивании влить в воду и довести объем раствора водой до 1 л).

### 2.6.1.2. Выполнение анализа

В две пробирки перенести по 5 мл водной вытяжки почвы.

В первую пробирку для определения хлорид-иона прилить 1–2 капли азотной кислоты (для разрушения бикарбонатов), прибавить несколько капель азотнокислого серебра, перемешать. О наличии хлорид-ионов в почвенной вытяжке свидетельствует выпадение белого осадка.

Во вторую пробирку для определения сульфат-ионов прилить 1 каплю 10% раствора  $\text{HCl}$ , прибавить 0,5 мл 10% раствора  $\text{BaCl}_2$ , нагреть до кипения. О наличии сульфат-ионов в водной вытяжке почвы свидетельствует выпадение осадка.

Фосфор из почвы извлекают 0,2 н раствором  $\text{HCl}$ . На технических весах взвесить 5 г сухой просеянной через сито с отверстиями 1 мм и измельченной в ступке почвы. Поместить навеску в коническую колбу, прилить 25 мл  $\text{HCl}$  (0,2 н). Взбалтывать вытяжку на магнитной мешалке в течение 15 минут, далее отстаивать в течение 15 минут. Фильтровать через складчатый фильтр (синяя лента). В пробирку перенести 5 мл фильтрата, прибавить 5 мл молибденового реактива, перемешать стеклянной палочкой. О наличии фосфат-ионов в почвенной вытяжке свидетельствует появление голубой окраски.

Взвесить на технических весах 1, 2 и 3 г сухой просеянной через сито с отверстиями 1 мм и измельченной в ступке почвы. Поместить навески в керамические выпарительные чашки, добавить в каждую по 3 капли  $\text{HCl}$  (10%). О наличии карбонатов в почвах судят по вскипанию почвы: очень сильное (бурное) – содержание  $\text{CaCO}_3$  больше 10 %; за-

метное, но кратковременное – содержание  $\text{CaCO}_3$  4-3 %; очень слабое и малозаметное – содержание  $\text{CaCO}_3$  2-1 %.

## **2.6.2. Определение хлорид-ионов в почвенной вытяжке аргентометрическим методом (методом Мора – прямым титрованием)**

### **2.6.2.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Весы технические*

*Пипетки мерные, 1 мл – 2 шт.*

*Пипетки мерные, 5 мл – 2 шт.*

*Бюретка*

*Стаканчики стеклянные – 3 шт.*

*Колбы конические, 250 см<sup>3</sup> – 4 шт.*

*KCrO<sub>4</sub>, 10% (Растворить 10 г KCrO<sub>4</sub> в небольшом количестве дистиллированной воды, и довести до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой).*

*KCl (Приготовление 0,1 н р-ра: 7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500°C, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Приготовление 0,01 н р-ра (раствор готовят в день применения.): 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой).*

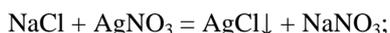
*AgNO<sub>3</sub>, 0,02 моль/дм<sup>3</sup> (3,4 г AgNO<sub>3</sub>, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора KCl концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup> в коническую колбу, приливают 1 см<sup>3</sup> раствора хромовокислого калия с массовой долей 10% и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора азотнокислого серебра, моль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:  $X = 0,01 \cdot V/V_1$ , где 0,01 – концентрация раствора хлорида, взятого для титрования, моль/дм<sup>3</sup>; V – объем раствора хлорида, взятый для титрования, см<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой. Концентрацию раствора проверяют титрованием не реже одного раза в неделю)*

*Вода дистиллированная*

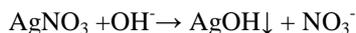
### 2.6.2.2. Характеристика метода

Аргентометрическим методом пользуются для количественного определения галогенид-ионов. Метод основан на титровании водной вытяжки почвы азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия. При действии азотнокислого серебра на содержащую хлор водную вытяжку выпадает белый хлопьевидный осадок хлористого серебра.

По окончании реакции с хлором начинается взаимодействие азотнокислого серебра с хромовокислым калием, в результате образуется хромовокислое серебро, имеющее красно-бурый цвет. Этот момент указывает на полное связывание хлор-ионов азотнокислым серебром; по количеству его, пошедшему на связывание хлор-ионов, судят о содержании последних в вытяжке. Реакции протекают по уравнениям:



Метод нельзя применять в кислых и сильнощелочных средах: в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ) хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  переходит в дихромат  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и индикаторными свойствами не обладает вследствие высокой растворимости  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; в щелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) образуется осадок  $\text{AgOH}$ , который распадается на оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  и воду:



### 2.6.2.3. Выполнение измерений

В коническую колбу помещают от 5 до 50 мл вытяжки (при выпадении большого осадка берут 5 мл вытяжки и разбавляют в 5 раз дистиллированной водой), приливают при необходимости 0,01 н р-р  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (нейтрализуют почвенную вытяжку). В колбу приливают 1 мл 10%-го раствора хромовокислого калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Титруют вытяжку 0,01 н. раствором азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$ , помешивая содержимое стеклянной палочкой, фиксируют появление красноватой окраски.

Для более точного определения конца титрования, особенно при малом содержании хлоридов, необходимо во время титрования окраску раствора в колбочке сравнивать со свидетелем (такой же конической колбочкой с таким же объемом дистиллированной воды, в которую добавлен 1 мл хромово-кислого калия).

При больших и малых количествах хлора конец реакции установить трудно, так как при больших количествах образуются хлопья  $\text{AgCl}$ , смешивающиеся с хромовокислым серебром, при малых – плохо заметен переход окраски.

В первом случае необходимо пользоваться более крепким раствором азотнокислого серебра или разводить вытяжку, пользуясь для тит-

рования ее частью. Это следует учесть при расчетах. Во втором случае вытяжку сгущают выпариванием.

Количество эквивалентов иона хлорида ( $X$ ), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле:

$$X = V \cdot C \cdot 500 / V_1, \quad (19)$$

где  $V$  – объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;

$C$  – концентрация раствора азотнокислого серебра, ммоль/см<sup>3</sup>;

500 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;  $V_1$  – объем пробы водной вытяжки, см<sup>3</sup>.

Массовую долю иона хлорида в почве ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = C \cdot 0,0355, \quad (20)$$

где  $C$  – количество эквивалентов иона хлорида в почве, моль в 100 г;

0,0355 – коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида. Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

### Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должны быть представлены результаты качественного и количественного определения хлорид-ионов, сульфат-ионов, фосфат-ионов, карбонат-ионов. Результаты оформить в табличной форме (табл. 8).

Таблица 8

### Засоленность почвы

Хлорид-ион	Сульфат-ион	Фосфат-ион	Карбонат-ион	Хлорид-ион	Хлорид-ион
Выпадение осадка	Выпадение осадка	Появление голубой окраски	Вскипание почвы (степень вскипания, %)	ммоль в 100 г почвы	%

Полученные значения сравнить с таковыми, характерными для бурых почв Приморского края, а также для городских почв (урбаноземов) – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод о засоленности почвы.

## Контрольные вопросы к теме 2

1. В чем заключаются экосистемные функции почв?
2. В чем заключается утилитарное значение почвы?
3. Какую роль играют почвы в урбанизированных ландшафтах?
4. Охарактеризуйте виды почвенной деградации (деградация физических, химических, микробиологических свойств почвы)?
5. Каковы причины деградации почв.
6. Назовите причины опустынивания экосистем.
7. Как происходит деградация почв пастбищ?
8. В чем состоят негативные экологические последствия антропогенных изменений орошаемых почв?
9. Какими факторами определяется физическое состояние почв и их химический состав?
10. В результате каких процессов происходят разрушение или трансформация загрязняющих веществ в почве?
11. Перечислите основные показатели устойчивости почв к химическому загрязнению.
12. Что входит в агроэкологическую оценку земель сельскохозяйственного назначения?
13. Какие виды почвенного экологического мониторинга выделяют?
14. В чем заключаются задачи почвенного экологического мониторинга?
15. Что понимается под мониторингом земель?
16. Назовите объекты государственного мониторинга земель?
17. Каковы задачи государственного мониторинга земель?
18. Как производится отбор проб почвы?
19. Назовите основные контролируемые параметры почв?
20. Какова периодичность проведения почвенного контроля?
21. Каким нормативным документом определяются приоритетные загрязняющие химические вещества для каждого промышленного предприятия и их опасность.
22. Какие показатели почв относят к биохимическим?
23. Какие показатели почв относят к педохимическим?
24. Какие признаки почв называют морфологическим?
25. Какие особенности почв отражает их окраска?
26. Что подразумевают под гранулометрическим (механическим) составом почвы?
27. Какие типы структуры и сложения почв выделяют?
28. Как относятся различные растения к почвам легкого и тяжелого гранулометрического состава?
29. Какие новообразования и включения встречаются в почве?
30. Какие факторы определяют почвенное плодородие.
31. Какие виды кислотности почв различают?

32. Почему по значению рН активной кислотности нельзя определить дозу извести для нейтрализации кислотности почв?
33. Какие экологические группы организмов выделяют по отношению к кислотности почв?
34. В чем заключается поглотительная способность почвы.
35. Назовите виды и роль почвенного поглощающего комплекса (ППК) в почвообразовании и плодородии почв.
36. В чем заключается буферная способность почвы?
37. В чем заключается роль органического вещества в формировании почвенного плодородия?
38. В чем заключается экологическое значение почвенного плодородия?
39. Приведите классификацию почв по степени их засоления?
40. Как классифицируют педобионтов по их предпочтению к солености почвы?
41. На чем основаны потенциметрические методы анализа?
42. Какая зависимость выражается уравнением Нернста?
43. Какими уравнениями выражается основной закон светопоглощения?
44. В чем сущность метода градировочного графика?
45. Для чего применяют аргентометрическое титрование?
46. Что принимают в качестве характеристики случайной составляющей погрешности результата анализа?
47. Как осуществляется контроль сходимости, контроль воспроизводимости и контроль точности?
48. Для чего проводят вычисление метрологических характеристик результатов анализа?

## Тема 3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВОД

### 3.1. Организация мониторинга водных объектов в РФ

В законодательстве РФ определено, что государственный мониторинг водных объектов является частью государственного экологического мониторинга (государственного мониторинга окружающей среды) и представляет собой систему наблюдений, оценки и прогноза изменений состояния водных объектов, находящихся в федеральной собственности, собственности субъектов Российской Федерации, собственности муниципальных образований, собственности физических лиц, юридических лиц. В статье 30 Водного кодекса РФ определены цели государственного мониторинга водных объектов:

- своевременного выявления и прогнозирования негативного воздействия вод, а также развития негативных процессов, влияющих на качество воды в водных объектах и их состояние, разработки и реализации мер по предотвращению негативных последствий этих процессов;
- оценки эффективности осуществляемых мероприятий по охране водных объектов;
- информационного обеспечения управления в области использования и охраны водных объектов, в том числе для государственного надзора в области использования и охраны водных объектов.

Государственный мониторинг водных объектов включает в себя:

- регулярные наблюдения за состоянием водных объектов, количественными и качественными показателями состояния водных ресурсов, а также за режимом использования водоохранных зон, зон затопления, подтопления;
- сбор, обработку и хранение сведений, полученных в результате наблюдений;
- внесение сведений, полученных в результате наблюдений, в государственный водный реестр;
- оценку и прогнозирование изменений состояния водных объектов, количественных и качественных показателей состояния водных ресурсов.

Государственный мониторинг водных объектов состоит из:

- мониторинга поверхностных водных объектов с учетом данных мониторинга, осуществляемого при проведении работ в области гидрометеорологии и смежных с ней областях;
- мониторинга состояния дна и берегов водных объектов, а также состояния водоохранных зон;
- мониторинга подземных вод с учетом данных государственного мониторинга состояния недр;
- наблюдений за водохозяйственными системами, в том числе за гидротехническими сооружениями, а также за объемом вод при водопотреблении и сбросе вод, в том числе сточных вод, в водные объекты.

Наблюдение за состоянием вод наземных водных объектов и морских поверхностных вод включает гидрохимические, санитарно-бактериологические и паразитологические наблюдения.

При проведении исследований проб природных вод определяются следующие химические показатели качества:

1. Взвешенные вещества.
2. Сухой остаток.
3. Водородный показатель (рН).
4. Растворённый кислород.
5. % насыщения воды растворённым кислородом.
6. Биохимическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub>).
7. Химическое потребление кислорода (ХПК).
8. Азотная группа (азот общий, азот аммонийный, нитраты, нитриты).
9. Фосфор общий.
10. Тяжёлые металлы (мышьяк, медь, никель, цинк, свинец, кадмий, хром, ртуть).
11. Хлориды.
12. Сульфаты.
13. Бенз(а)пирен,
14. Суммарные нефтяные углеводорода (НУВ).
15. Токсичность.

При проведении исследований проб на соответствие санитарным нормам, определяются:

1. Прозрачность по шрифту Снеллена.
2. Плавающие примеси.
3. Окраска.
4. Запах.
5. Общие колиформные бактерии.
6. *E. coli*.
7. Колифаги.
8. Энтерококки.
9. Стафилококки.
10. Сальмонеллы.
11. Шигеллы.
12. Вирусы (энтеровирусы, ротавирусы, вирусы гепатита А).
13. *P. aeruginosae*, *Legionella pneumophila*, *Campilobacter jejuni* и др. Жизнеспособные яйца гельминтов (аскарид, власоглавов, токсокар, фасциол), цисты патогенных кишечных простейших, ооцисты криптоспоридий.

При определении степени экологического неблагополучия водоемов оценивается два основных фактора:

– опасное для здоровья людей снижение качества питьевой воды и санитарно-эпидемиологического загрязнения водных объектов рекреационного назначения (т.е. фактор изменения среды обитания человека);

– создание угрозы деградации или нарушения функций воспроизводства основных биотических компонентов естественных экологических систем водоемов (т.е. «общэкологический» фактор изменения природной среды).

В единой государственной системе экологического мониторинга (ЕГСЭМ) качество поверхностных вод оценивается с использованием комплексных индексов и показателей:

ПДК (предельно-допустимая концентрация) – это концентрация вещества в воде, выше которой вода не пригодна для одного или нескольких видов водопользования. В системе ГСН применяются ПДК для рыбохозяйственного водопользования.

Классификация степени загрязнённости воды – условное разделение всего диапазона состава и свойств природной воды в условиях антропогенного воздействия. При оценке состояния поверхностных пресных вод по гидрохимическим показателям используют классы качества воды: 1 класс – «условно чистая»; 2 класс – «слабо загрязненная»; 3 класс – «загрязненная» («а» – загрязненная, «б» – очень загрязненная); 4 класс – «грязная» («а», «б» – грязная, «и», «г» – очень грязная); 5 класс – «экстремально грязная».

Гидробиологические наблюдения за состоянием пресноводных экосистем проводятся по основным экологическим сообществам – фитопланктону, зоопланктону, перифитону и зообентосу. По данным наблюдений рассчитываются обобщенные гидробиологические индексы, на основе которых проводится оценка качества вод по пятибалльной шкале: от I класса – «условно чистые» до V класса – «экстремально грязные». Влияние загрязнения на состояние водных объектов можно выразить также через категории экологических градаций: «экологическое благополучие»; «антропогенное экологическое напряжение»; «антропогенный экологический регресс»; «антропогенный метаболический регресс». Применение при оценке качества поверхностных вод различных подходов – по шкале качества вод и категории экологических градаций состояния экосистем дает возможность объективно оценивать состояние водных объектов суши.

К категории наиболее часто используемых показателей для оценки качества водных объектов относят суммарный индекс загрязнения воды (ИЗВ) (установлен Госкомгидрометом СССР. Этот индекс является типичным аддитивным коэффициентом и представляет собой среднюю долю превышения ПДК по строго лимитированному числу индивидуальных ингредиентов. Как правило, ИЗВ рассчитывают по 6-ти показателям, имеющим наибольшие значения приведенных концентраций, независимо от того превышают они ПДК или нет:

$$ИЗВ = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ПДК_i}, \quad (21)$$

где  $C_i$  – концентрация компонента (в ряде случаев – значение физико-химического параметра);  $n$  – число показателей, используемых для расчета индекса,  $n = 6$ ;  $ПДК_i$  – установленная величина норматива для соответствующего типа водного объекта.

Для расчета индекса загрязнения вод для всего множества нормируемых компонентов, включая обязательные показатели (водородный показатель рН, содержание растворенного кислорода, биологическое потребление кислорода БПК<sub>5</sub>,) находят отношения  $C_i / ПДК_i$  фактических концентраций к  $ПДК$  и полученный список сортируют.

При расчете *ИЗВ* для составляющих  $C_i / ПДК_i$  по неоднозначно нормируемым компонентам применяется ряд следующих условий:

Для биологического потребления кислорода БПК<sub>5</sub> ( $ПДК$  – не более 3 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования) устанавливаются специальные значения нормативов, зависящие от самого значения БПК<sub>5</sub> (табл. 9).

Таблица 9

**Значение норматива ( $ПДК$ ) в зависимости от показателя БПК<sub>5</sub>**

Показатель БПК <sub>5</sub> (мгО <sub>2</sub> /л)	Значение норматива ( $ПДК$ )
Менее 3	3
От 3 до 15	2
Свыше 15	1

Концентрация растворенного кислорода нормируется с учетом того, что его содержание в пробе не должно быть ниже 4 мг/дм<sup>3</sup>, поэтому для каждого диапазона концентраций компонента устанавливаются специальные значения слагаемых  $C_i / ПДК_i$  (табл. 10).

Таблица 10

**Значение слагаемого  $C_i / ПДК_i$  в зависимости от показателя концентрация растворенного кислорода (мгО<sub>2</sub>/л)**

Концентрация (мгО <sub>2</sub> /л)	Значение слагаемого $C_i / ПДК_i$
Более или равно 6	6
Менее 6 до 5	12
Менее 5 до 4	20
Менее 4 до 3	30
Менее 3 до 2	40
Менее 2 до 1	50
Менее 1	60

Для водородного показателя рН действующие нормативы для воды водоемов различного назначения регламентируют диапазон допустимых значений в интервале от 6,5 до 8,5, поэтому для каждого сверхнормативного значения рН, выходящего за границы этого диапазона, устанавливаются специальные значения слагаемых  $C_i / ПДК_i$  (табл. 11).

Таблица 11

**Значение слагаемого  $C_i / ПДК_i$  в зависимости от показателя рН**

Значения рН ниже диапазона нормы (< 6.5)	Значения рН выше диапазона нормы (> 8.5)	Значение слагаемого $C_i / ПДК_i$
Менее 6.5 до 6	Свыше 8.5 до 9	2
Менее 3 до 5	Свыше 9 до 9.5	5
Менее 5	Свыше 9.5	20

При равенстве величин  $C_i / ПДК_i$  предпочтение дается веществам, имеющим токсикологический признак вредности.

В зависимости от величины ИЗВ участки водных объектов подразделяют на классы (табл. 12). Необходимо учитывать, что индексы загрязнения воды используют для оценки изменения качества вод во времени, течению, в зонах влияния крупных источников воздействия и границах одной биогеохимической провинции и для однотипных водных объектов (по течению, во времени, и так далее), а также с учетом фактической водности текущего года.

Таблица 12

**Классы качества вод в зависимости от значения индекса загрязнения воды**

Воды	Значения ИЗВ	Классы качества вод
Очень чистые	до 0,2	I
Чистые	0,2–1,0	II
Умеренно загрязненные	1,0–2,0	III
Загрязненные	2,0–4,0	IV
Грязные	4,0–6,0	V
Очень грязные	6,0–10,0	VI
Чрезвычайно грязные	>10,0	VII

Из гидробиологических показателей качества в России наибольшее применение нашел индекс сапробности ( $S$ ) водных объектов.

Сапробность (от греческого *sapros* – гнилой) – комплекс физиолого-биохимических свойств данного организма, обуславливающий его способность развиваться в воде, загрязненной органическими веществами с некоторой степенью разложения.

Организмы, обитающие в загрязненных водоемах, называют сапробионтами или сапробными организмами. Они могут служить индикаторами (показателями) загрязнения, или различных ступеней разложения органического вещества в водоеме.

Индекс сапробности рассчитывают исходя из индивидуальных характеристик сапробности видов, представленных в различных водных сообществах (фитопланктоне, перифитоне):

$$S = \sum_{i=1}^n (S_i \cdot h) / \sum_{i=1}^n h_i, \quad (22)$$

где  $S$  – индекс сапробности, безразмерный;  $S_i$  – значение сапробности гидробионта, устанавливаемое по специальным таблицам;  $h_i$  – относительная встречаемость в поле микроскопа индикаторных организмов;  $n$  – число выбранных индикаторных организмов.

Каждому виду исследуемых организмов присвоено некоторое условное численное значение индивидуального индекса сапробности, отражающее совокупность его физиолого-биохимических свойств, обуславливающих способность обитать в воде с тем или иным содержанием органических веществ. Для статистической достоверности результатов необходимо, чтобы в пробе содержалось не менее 12 индикаторных организмов с общим числом особей в поле наблюдения каждого из 12 организмов не менее 30 шт.

В зависимости от значения  $S$  воды разделяют на классы чистоты (табл. 13). Уровень загрязненности и класс качества водных объектов иногда устанавливают в зависимости от микробиологических показателей.

Встречаются и другие классификации загрязненности воды, широко применяемые в практике гидробиологического мониторинга. Интегральная оценка качества воды проводится по зообентосу (отношению общей численности олигохет к общей численности донных организмов), по биотическому индексу Вудивисса, по бактериопланктону (общему числу бактерий, числу сапрофитных бактерий, отношению общего числа бактерий к числу сапрофитных бактерий). Эти методы широко описаны в литературе.

Одним из информативных и простых методов биологического мониторинга является биоиндикация поверхностных вод по содержанию хлорофилла «а» в фитопланктоне. По концентрации хлорофилла  $a$  судят о степени трофности поверхностных вод. Содержание хлорофилла «а» в фитопланктоне служит важной характеристикой оценки первичной

биопродуктивности вод: существует закономерная связь между его количеством и продукцией фитопланктона.

Таблица 13

### Оценка качества вод по индексу сапробности

Значение индекса S	Номер класса чистоты воды	Характеристика класса чистоты	Наименование зоны
Менее 0,50	1	Очень чистая	Ксеносапробная
Более 0,50 до 1,50	2	Чистая	Олигосапробная
Более 1,50 до 2,50	3	Умеренно загрязненная	$\alpha$ -мезосапробная
Более 2,50 до 3,50	4	Тяжело загрязненная	В-мезосапробная
Более 3,50 до 4,00	5	Очень загрязненная	Полисапробная
Более 4,00	6	Очень грязная	Полисапробная

Несмотря на очевидные преимущества использования для оценок трофности динамического показателя, а именно величины первичной продукции, по сравнению со статическим показателем – содержанием хлорофилла-*a*, последний гораздо чаще фигурирует в существующих системах классификации трофического состояния водоемов. Основной проблемой использования этого показателя представляется исключительно высокая его пространственно-временная изменчивость. В то же время, содержание хлорофилла «а» более консервативный показатель трофности, чем скорость фотосинтеза (легко реагирующая на изменения погодных условий) и поэтому при соблюдении определенных условий полнее передает продукционный потенциал фитопланктона.

### 3.2. Лабораторная работа 1. Отбор проб воды

Отбор и анализ проб воды осуществляется в соответствии с нормативной документацией:

- ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия;
- ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб;
- ГОСТ 17.1.3.07-82 «Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества водоемов и водотоков»
- ГОСТ 17.1.5.05-85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков».

– Международный стандарт ИСО 5667/2 Качество воды. Отбор проб. Руководство по хранению и обработке проб.

При отборе проб заполняется журнал полевых исследований, где указываются метеорологические условия при выполнении работ, атмосферные явления, глубина отбора проб, присваивается номер пробы, указывается соответствующий номер пробоотборной тары и записывается дата и время отбора проб (прил. А).

### 3.2.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Батометр*

*Оксиметр*

*Склянки с притертой пробкой для фиксации кислорода, 120 мл или 150 мл (предварительно откалиброванные)*

*Шланг пластиковый или резиновый для отбора проб на БПК<sub>5</sub>*

*Пипетка на 1 мл. – 2 шт.*

*Термометр ртутный*

*Бутыли пластиковые на 1 л. – 2 шт.*

*Рабочий полевой журнал*

*Сопроводительные талоны (этикетки)*

*Растворы Винклера:*

*Раствор хлористого марганца  $MnCl_2$  (210 г соли  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 0,5 л. Если раствор мутный, его следует профильтровать. Можно использовать сернокислый марганец  $MnSO_4$  ( $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ) в количестве 260 г.)*

*KI щелочной (Для приготовления иодиды предварительно необходимо очистить от свободного иода, для чего их промывают охлажденным примерно до 5°C спиртом-ректификатом на фильтровальной воронке при перемешивании стеклянной палочкой до появления почти бесцветной порции промывного спирта. Промытую соль сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток и хранят в хорошо закрытых банках (склянках) из темного стекла. Растворяют 15 г йодида калия или 18 г йодида натрия ( $NaI \cdot H_2O$ ) в 20 см<sup>3</sup>, а 50 г гидроксида натрия – в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Полученные растворы иодида и щелочи с любым катионом смешивают и доводят их объем дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup> в мерной колбе. При наличии мути раствор фильтруют. Полученный раствор хранят в склянке из темного стекла с плотной резиновой пробкой)*

*$H_2SO_4$  (конц.)*

### 3.2.2. Проведение отбора проб

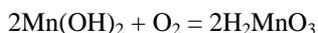
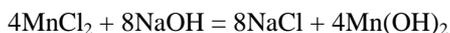
Для определения pH, органолептических показателей, растворенного кислорода, перманганатной окисляемости, жесткости, хлорид-ионов, ионов

аммония отбирают точечных проб на заданной глубине при помощи батометра. При отборе проб с небольшой глубины допускается отбор проб воды бутылку ( $V = 1000$  мл). Масса пробы должна быть достаточной для трехкратного определения всех нормируемых показателей.

Для определения растворенного кислорода и БПК<sub>5</sub> отбор проб воды проводят с помощью калиброванных склянок ( $V = 120$  мл). Отбор проб проводить в следующей последовательности:

1. Склянки (отбор проб осуществлять в трёх индивидуальных портворах) ополоснуть водой из отобранной пробы.
2. Наполнить пробы из бутылки сифоном через резиновую трубку, которая должна доходить до середины бутылки.
3. Наполнение склянок проводить таким образом, чтобы проба переливалась через край склянки (в объеме 2-х склянок, примерно 200 мл), таким образом, чтобы удалить воду с пузырьками воздуха.
4. Немедленно зафиксировать кислород – ввести пипеткой  $1 \text{ см}^3$  раствора хлористого марганца и  $1 \text{ см}^3$  щелочного раствора йодистого калия (пипетку опускают до дна склянки и постепенно поднимают по мере вытекания из нее реактива). Затем склянку тут же осторожно закрывают пробкой. При этом часть жидкости, эквивалентная объему введенных растворов реактивов, вытесняется. Содержимое склянки перемешивают, переворачивая ее не менее 15 раз. Выдержать пробу до образования осадка в течение 10 мин.
5. Доставить пробы в лабораторию.
6. Измерить температуру воды и давление атмосферного воздуха.
7. Провести определение растворенного кислорода в течение 24 часов.

Связывание кислорода происходит по уравнению:



### **3.3. Лабораторная работа 2. Определение растворенного кислорода (йодометрическим методом) и БПК<sub>5</sub> (скляночным методом)**

#### **3.3.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Склянки с притертой пробкой для фиксации кислорода, 120 мл или 150 мл (предварительно откалиброванные),*

*Шланг пластиковый или резиновый для отбора проб на БПК<sub>5</sub>,*

*Пипетка на 1 мл – 2 шт,*

*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц).*

*раствор крахмала, 0,5% (свежеприготовленный)*

*Тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ), 0,02 н., приготовленный из стандарт-титра.*

*Для приготовления стандартного раствора из навески при отсутствии стандарт-титра 2,5 г тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе.*

*В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 3 см<sup>3</sup> хлороформа. Перед определением точной концентрации раствор выдерживают не менее 5 сут. Хранят в склянке из темного стекла, закрытой пробкой с вставленными в нее сифоном с бюреткой и хлоркальциевой трубкой, заполненной гранулированным гидроксидом калия или гидроксидом натрия.*

*Точную концентрацию стандартного раствора тиосульфата натрия определяют не реже 1 раза в неделю.*

### **3.3.2. Характеристика метода**

Йодометрический метод измерения массовой концентрации растворенного кислорода основан на реакции последнего с гидроксидом марганца (II) в щелочной среде с образованием соединения марганца (IV). При подкислении пробы в присутствии избытка иодида калия марганец (IV) окисляет иодид до свободного йода, количество которого эквивалентно концентрации растворенного кислорода и определяется титрованием раствором тиосульфата натрия.

Метод определения биохимического потребления кислорода основан на способности микроорганизмов потреблять растворенный кислород при биохимическом окислении органических и неорганических веществ в воде.

Биохимическое потребление кислорода определяют количеством кислорода в мг/дм<sup>3</sup>, которое требуется для окисления находящихся в воде углеродосодержащих органических веществ, в аэробных условиях в результате биохимических процессов.

По разности содержания растворенного кислорода в обогащенной растворенным кислородом и зараженной аэробными микроорганизмами исследуемой воде до и после инкубации в стандартных условиях устанавливается значение БПК.

### **3.3.3. Выполнение измерений**

**Определение растворенного кислорода.** После 10-минутного отстаивания, когда жидкость над осадком просветлеет, образовавшийся осадок гидроокиси марганца растворяют добавлением 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, погружая пипетку до осадка не допуская

взмучивания. Для полного растворения осадка склянку встряхивают. Затем из нее переносят полный объем пробы в коническую колбу на 250 мл и титруют выделившийся йод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до изменения цвета (бледно-желтой). К концу титрования, когда раствор приобретает бледно-желтый цвет, в него добавляют 0,5%-ный раствор крахмала (раствор приобретает синий цвет) и продолжают титрование до его обесцвечивания. Замерить объем раствора тиосульфата пошедшего на титрование.

Массовую концентрацию растворенного кислорода в анализируемой пробе воды ( $C_{PK}$ ) в мгО<sub>2</sub>/л рассчитать по формуле:

$$C_{PK} = \frac{8 \times C_T \times V_T \times 1000}{V - V_1}, \quad (23)$$

где 8 – эквивалентная масса атомарного кислорода;

$C_T$  – концентрация титрованного стандартного раствора тиосульфата, моль/л экв.;

$V_T$  – общий объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование (до и после добавления раствора крахмала), мл;

$V$  – внутренний объем калиброванной кислородной склянки с закрытой пробкой (определяется заранее для каждой склянки отдельно), мл;

$V_1$  – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода, а также мешалки, мл (рассчитывается как  $V_1 = 1 + 1 + 0,5 = 2,5$  мл);

1000 – коэффициент пересчета единиц измерения из г/л в мг/л.

Рассчитайте среднее арифметическое.

Расчет степени насыщения воды кислородом ( $R$ ), %:

$$R = \frac{C_{RK} \times 100 \times 760}{C_H \times P}, \quad (24)$$

где 100 – коэффициент пересчета единиц измерения из мг/л в %;

760 – нормальное атмосферное давление, мм рт. ст.;

$C_H$  – величина концентрации насыщенного раствора кислорода для условий отбор (табл. 14), мг/л;

$P$  – фактическая величина атмосферного давления в момент отбора пробы.

Определение поправки: к 1 мл 15% KI добавляют 3 мл раствора серной кислоты (25%) и 20 мл раствора бихромата калия (0,01 н.). Ставят на три минуты в темноту, накрыв часовым стеклом. Титруют раствором тиосульфата натрия. Вычисляют поправку:

$F = 20/B$ , где  $B$  – число мл тиосульфата натрия, пошедшее на титрование.

Таблица 14

**Зависимость равновесной концентрации кислорода в воде  
от температуры при атмосферном давлении 760 мм рт. ст.**

Темпе- ратура	Равновесная концентрация растворенного кислорода (мг/л) при изменении температуры десятые доли °С (Сн)										
	°С	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29	
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90	
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53	
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17	
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82	
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,62	12,59	12,56	12,53	12,49	
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18	
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87	
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58	
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30	
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03	
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	11,82	10,80	10,77	
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52	
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28	
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06	
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84	
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63	
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42	
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23	
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04	
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	9,90	8,88	8,86	
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68	
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52	
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35	
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19	
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,11	8,08	8,07	8,05	8,04	
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89	
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74	
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59	
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45	
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31	

**Определение БПК<sub>5</sub>.** Две инкубационные склянки закрыть, поместить пробками вниз в наполненный дистиллированной водой кристаллизатор (гидрозатвор) и установить в термостат. При использовании склянок для определения БПК колпачок заполнить той же пробой. Склянки выдержать при отсутствии доступа света в термостате при  $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$  в течение 5 сут. По истечении этого срока в инкубированных склянках определить концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода

Рассчитайте среднее арифметическое.

Рассчитайте значение БПК<sub>5</sub> в мг/л по формуле:

$$\text{БПК}_5 = C_1 - C_2, \quad (25)$$

где  $C_1$  – концентрация растворенного кислорода в первоначальной пробе, мг/л;

$C_2$  – средняя концентрация растворенного кислорода после инкубации в течении 5-ти суток, мгО<sub>2</sub>/л.

Если предполагается, что значение БПК<sub>5</sub> будет больше 5 мг/дм<sup>3</sup>, то растворенного кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае исходную пробу разбавляют, руководствуясь РД 52.24.420-2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерения скляночным методом.

### Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должны быть представлены значения величин растворенного кислорода и БПК<sub>5</sub> в пробы воды. Результаты оформить в табличной форме (занести в сводную табл. 21). Полученные значения растворенного кислорода и БПК<sub>5</sub> сравнить с литературными данными, собранными группой студентов самостоятельно. Сделать вывод об обеспеченности водного объекта кислородом и значении БПК<sub>5</sub>.

## 3.4. Лабораторная работа 3. Определение окисляемости

### 3.4.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Водяная баня (температура 96–98°C)*

*Колбы плоскодонные термостойкие (V=150 мл) – 3 шт. (колбы должны использоваться только для определения перманганатной окисляемости)*

*Кипелки*

*Бюретка или пипетка для титрования*

*Пипетки мерные – 4 шт.*

*Вода дистиллированная*

*KMnO<sub>4</sub> (0,01 моль/л экв., титрованный) (В мерную колбу на 1 л раствора, наполовину заполненную дистиллированной водой добавляют 0,37 г KMnO<sub>4</sub> и доводят до метки дистиллированной водой. Затем полученный раствор выдерживают на водяной бане при температуре*

от 90 °С до 95 °С в течение 2 ч, после чего охлаждают и выдерживают в темном месте при комнатной температуре не менее 2 сут. Затем сливают раствор в емкость из темного стекла. Концентрацию перманганата калия устанавливают титрованием через неделю после его приготовления раствором щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В колбу для титрования помещают приблизительно 10 мл 2 н раствора серной кислоты и нагревают его до 80–85 °С. Пипеткой отбирают аликвотную часть (10,00 мл) приготовленного раствора щавелевой кислоты и вносят ее в нагретый раствор серной кислоты. Параллельно заполняют бюретку для титрования раствором перманганата калия. Титруют по каплям горячий раствор щавелевой кислоты перманганатом калия, причем в начале процесса каждую следующую каплю раствора перманганата калия прибавляют лишь после того, как исчезает окраска от предыдущей. Титруют до появления бледно-розовой окраски раствора, устойчивой в течение не менее 30 с. Процесс титрования повторяют не менее трех раз, причем результаты титрования (величины объемов раствора перманганата калия, затраченного на титрование) не должны различаться более чем на 0,1 мл. Расчет нормальной концентрации перманганата калия  $N_{\text{KMnO}_4}$  проводят по среднему результату:  $N_{\text{KMnO}_4} = \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / V_{\text{KMnO}_4, \text{экв/л}}$ , где  $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  – объем аликвоты раствора щавелевой кислоты (равен 10,00 мл);  $V_{\text{KMnO}_4}$  – средний объем раствора перманганата калия, затраченный на титрование, мл.)

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,0 моль/дм<sup>3</sup> (В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, наполненную дистиллированной водой, медленно при постоянном перемешивании добавляют 110 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты)

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:15) (В коническую колбу вместимостью 2000 см<sup>3</sup> вносят 1500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем медленно при постоянном перемешивании добавляют 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты).

Щавелевая кислота (В мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, наполовину заполненную раствором серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:15) добавляют 0,158 г щавелевой кислоты, после чего доводят до метки этим же раствором серной кислоты и перемешивают. Титр раствора  $\text{TH}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и его нормальную концентрацию  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4$  рассчитывают по формулам:  $\text{TH}_2\text{C}_2\text{O}_4 = m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} / V_2 / \text{мл}$ ;

$\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1000 \cdot \text{TH}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{Э}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  экв/л, где  $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – масса навески щавелевой кислоты, г;  $V$  – объем мерной колбы, мл.)

### 3.4.2. Характеристика метода

Перманганатная окисляемость воды – общая концентрация потребляемого кислорода, соответствующая количеству иона перманганата, затраченного при обработке данным окислителем в определенных условиях определенной пробы воды. Перманганатную окисляемость нельзя рассматривать как меру общего содержания органических веществ, так

как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично (ИСО 8467:1993).

Определение перманганатной окисляемости проводят, руководствуясь ГОСТ Р 55684-2013 (ИСО 8467:1993) Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости. Метод применим для вод с концентрацией хлорид-аниона не более 300 мг/л. Диапазон определяемых методом Кубеля значений перманганатной окисляемости – от 0,5 мгО<sub>2</sub>/л до 10 мгО<sub>2</sub>/л. Пробы с величиной окисляемости более 10 мгО<sub>2</sub>/л перед анализом необходимо разбавлять. Максимально допустимая степень разбавления проб – десятикратное, т.е. метод не рекомендуется использовать для анализа вод, окисляемость которых более 100 мгО<sub>2</sub>/л.

### 3.4.3. Выполнение измерений

В плоскодонную колбу вносят 100 см<sup>3</sup> пробы анализируемой воды, добавляют 5,0 см<sup>3</sup> раствора Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,0 моль/дм<sup>3</sup>) и осторожно перемешивают. Добавляют 10 см<sup>3</sup> КМnO<sub>4</sub>. Содержимое колбы нагревают на электрической плитке так, чтобы кипение наступило не позднее чем через 5–7 мин, и кипятят в течение 10-ти мин, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение повторяют с меньшим объемом анализируемой воды, доведенным до 100 см<sup>3</sup>.

К горячему раствору добавляют 5,0 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия и выдерживают при нагревании еще 10 мин.

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску или побуреет, определение повторяют с меньшим объемом анализируемой воды, доведенным до 25 см<sup>3</sup>.

Обесцвеченный горячий раствор титруют раствором КМnO<sub>4</sub> до появления бледно-розовой окраски, сохраняющейся около 30 с. Фиксируют объем рабочего раствора перманганата калия, израсходованного на титрование (см<sup>3</sup>). При титровании определяют израсходованное количество раствора перманганата ( $V_1 = V_0 - V_K$ ) с точностью до 0,05 мл.

Пробу анализируют в 2-х повторях.

Выполняют холостой опыт, используя в качестве пробы 100 мл дистиллированной воды, не содержащей восстановителей. При титровании в холостом опыте фиксируют объем раствора перманганата ( $V_X$ ). Расход раствора перманганата не должен превышать 3 мл.

Расчет перманганатной окисляемости проводят по формуле:

$$I_{Mn} = \frac{(V_1 - V_0) \times K \times 0,01 \times 8 \times 1000}{V} = \frac{(V_1 - V_0) \times K \times 80}{V}, \quad (26)$$

где  $V_1$  и  $V_X$  – количество раствора перманганата с концентрацией 0,01 моль/л экв., израсходованное на титрование пробы и в холостом опыте соответственно, мл;

$K$  – поправочный коэффициент на концентрацию раствора перманганата (при  $0,995 \leq K \leq 1,005$  его принимают равным 1,00);

$V$  – объем пробы, взятой на анализ (100 мл).

Результат анализа округляют: при значениях перманганатной окисляемости менее 10 мгО<sub>2</sub>/л – до 0,1 мгО<sub>2</sub>/л; от 10 до 100 мгО<sub>2</sub>/л – до 1,0 мгО<sub>2</sub>/л.

Результаты вычислений занести в сводную таблицу.

Таблица 15

### Результаты титрования

№ пробы	V пробы исследуемой воды, мл	VKMnO <sub>4</sub> , пошедшей на титрование пробы исследуемой воды, мл	VKMnO <sub>4</sub> , пошедшей на титрование холостой пробы, мл
	100		
Среднее значение:			

## 3.5. Лабораторная работа 4. Определение pH

### 3.5.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Иономер И-500*

*Электрод стеклянный для определения pH*

*Электрод сравнения хлорсеребряный*

*Буферные растворы с pH 4,01, 6,86 и 9,18, приготовленные из стандарт-титров*

*Стаканы, стекло (V=100-150 мл) – 4 шт.*

### 3.5.2. Потенциометрический метод анализа. Характеристика метода

Потенциометрический метод рассмотрен в главе 2.6.2.2.

### 3.5.3. Выполнение измерений

Проводят настройку pH-метра или иономера по трем буферным растворам с pH 4,01, 6,86 и 9,18, приготовленным из стандарт-титров. Погружают электроды в пробу воды и измеряют величину pH. Показания прибора считывают не ранее чем через 1-1,5 мин после погружения электродов в пробу.

За результат анализа принимают значение единичного определения pH. Значения pH считывают со шкалы прибора с точностью не ниже 0,1

единицы рН. Допускаемые отклонения от средних арифметических результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при вероятности  $P = 0,95$  составляют 0,2 единицы рН.

### Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должны быть представлены значения величины рН пробы воды. Результаты оформить в табличной форме (занести в сводную таблицу 21). Полученные значения рН сравнить с таковыми, характерными для малых водотоков – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод о реакции среды – нейтральной, щелочной, кислой.

## 3.6. Лабораторная работа 5. Определение карбонатной жесткости (общей щелочности)

### 3.6.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Колба коническая ( $V=250$  мл) – 3 шт.*

*Бюретка*

*Пипетка*

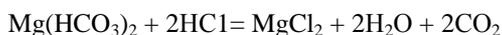
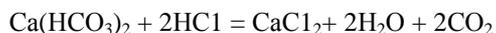
*Фенолфталеин, 0,1% (0,1 г фенолфталеина растворяют в 60 мл 96%-ного спирта и доводят раствор дистиллированной водой до 100 мл.)*

*Соляная кислота (0,1 н) (отмерить 9 г  $HCl_{конц.}$  плотностью  $\rho=1,174$ , или 8,5 г  $HCl_{конц.}$  плотностью  $\rho=1,188$ ; отмеренный объем кислоты осторожно при перемешивании влить в воду и довести объем раствора водой до 1 л).*

*Метилловый оранжевый, 0,1% (0,1 г метилового оранжевого растворяют в 80 мл горячей дистиллированной воды и после охлаждения объем раствора доводят до 100 мл).*

### 3.6.2. Характеристика метода

Карбонатная жесткость (общая щелочность) природной воды вызвана присутствием в ней анионов слабых кислот:  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$  и анионами органических кислот, гидролизующихся с образованием гидроксил-ионов. Определение производят методом нейтрализации. Метод заключается в том, что бикарбонаты (двууглекислые соли) разлагаются при добавлении в воду соляной кислоты, в результате чего соли, образующие щелочность воды, нейтрализуются



Момент нейтрализации узнают по изменению окраски воды при добавлении индикатора. Если вода содержит карбонат-ион ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), то от прибавления фенолфталеина она окрашивается в розовый цвет ( $\text{pH} = 8,3$ ). Когда вода от фенолфталеина не окрашивается, а от метилового оранжевого приобретает желтую окраску, то в ней содержится только гидрокарбонат ион ( $\text{HCO}_3^-$ ).

Определение щелочности проводят, руководствуясь ГОСТ 31957-2012 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. В соответствии с требованиями ГОСТ 31957-2012 пробу воды не консервируют и анализируют как можно скорее после отбора. Если анализ пробы воды проводят позднее, чем через 6 ч после отбора, то пробу хранят при температуре от  $4^\circ\text{C}$  до  $8^\circ\text{C}$ , при этом срок хранения пробы не более 24 ч.

### 3.6.3. Выполнение измерений

В коническую колбу 100 мл исследуемой воды, добавляют пипеткой 3–4 капли фенолфталеина. При отсутствии окрашивания раствора либо при слабо-розовом окрашивании считают, что карбонат-анион в пробе отсутствует ( $\text{pH}$  пробы меньше 8,0–8,2). При розовом окрашивании пробу титруют раствором соляной кислоты. По окончании титрования определить объем раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование по фенолфталеину, мл. Результаты занести в таблицу.

Для определения гидрокарбонат-иона в 100 мл оттитрованной воды по фенолфталеину добавляют пипеткой 3–4 капли метилового оранжевого и продолжают титровать тем же раствором соляной кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую. Результаты занести в табл. 16.

Таблица 16

#### Результаты титрования

№ пробы	V пробы исследуемой воды, мл	V <sub>НСІ</sub> , пошедшей на титрование по фенолфталеину, мл	V <sub>НСІ</sub> , пошедшей на титрование по метиловому оранжевому, мл
	100		
Среднее значение:			

Содержание ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  рассчитывают по формуле:

$$\text{Жесткость карбонатная (ммоль/л)} = (2 \cdot V_1 \cdot N \cdot 30 \cdot 1000) : V_a \quad (27)$$

Содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$  рассчитывают по формуле:

$$\text{Жесткость гидрокарбонатная (ммоль/л)} = (V_2 - 2 \cdot V_1) \cdot N \cdot 61 \cdot 1000 : V_a \quad (28)$$

где  $V_1$  – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование аликвоты с фенолфталеином, мл;

$V_2$  – объем раствора соляной кислоты (считая от начала титрования), израсходованный на титрование аликвоты с метиловым оранжевым, мл;

$V_a$  – аликвота исследуемой воды, мл;

$N$  – нормальность раствора соляной кислоты, г-экв/л;

30 – эквивалентная масса  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

61 – эквивалентная масса  $\text{HCO}_3^-$ ;

1000 – пересчетный коэффициент в мг-экв/л.

Величина карбонатной жесткости для поверхностных природных вод принимается равной величине общей щелочности.

### Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должны быть представлены значения величины карбонатной жесткости (общей щелочности) пробы воды.

Результаты оформить в табличной форме (занести в сводную табл. 21). Полученные значения сравнить с таковыми, характерными для малых водотоков – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод о жесткости воды (общей щелочности), взятой на анализ.

## 3.7. Лабораторная работа 6. Определение органолептических показателей (запах, цветность)

### 3.7.1. Оборудование, материалы и реактивы

для определения запаха:

колбы плоскодонные с притертыми пробками по ( $V=250 \text{ см}^3$ )

баня водяная

для определения цветности:

фотоэлектроколориметр (ФЭК) с синим светофильтром (длина волны – 413 нм);

куветы толщиной поглощающего свет слоя 5-10 см;

колбы мерные ( $V=1000 \text{ см}^3$ )

пипетки мерные ( $V=1; 5; 10 \text{ см}^3$ )

цилиндры Несслера ( $V=100 \text{ см}^3$ )

$K_2Cr_2O_7$  (0,0875 г.)  
 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (2,0 г.)  
 $H_2SO_4$  конц.,  $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>)  
 $H_2SO_4$  1% (1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты  $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup> доводят дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>)  
вода дистиллированная  
фильтры мембранные (№ 4)

### 3.7.2. Характеристика метода

Органолептические наблюдения – это метод определения состояния водного объекта путем его непосредственного осмотра.

Органолептические показатели качества воды – это её вкус, цвет, запах, прозрачность, мутность.

Нормирование органолептических свойств воды ведется по двум направлениям: по интенсивности восприятия человеком запаха, привкуса, цветности и мутности, а также по концентрации в воде химических веществ, влияющих на ее органолептические свойства.

Питьевая вода должна обладать хорошими органолептическими свойствами, т.е. быть прозрачной, бесцветной, неокрашенной, без привкусов и запаха, иметь освежающую температуру и не содержать видимых примесей.

### 3.7.3. Выполнение измерений

#### Определение запаха

Определение органолептических показателей проводят, руководствуясь ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с Изменением № 1).

*Определение запаха при T 20°С:*

В колбу с притертой пробкой вместимостью 250–350 см<sup>3</sup> отмеривают 100 см<sup>3</sup> испытуемой воды температурой 20 °С. Колбу закрывают пробкой, содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями, после чего колбу открывают и определяют характер и интенсивность запаха (табл. 17–18).

*Определение запаха при T 60°С:*

В колбу отмеривают 100 см<sup>3</sup> испытуемой воды, закрывают пробкой и подогревают на водяной бане до 60 °С. Содержимое колбы несколько раз перемешивают вращательными движениями. Открывая пробку быстро определяют характер и интенсивность запаха (табл. 17, 18).

**Характер запаха воды**

Характер запаха	Примерный род запаха
Ароматный	Огуречный, цветочный
Болотный	Илистый, тинистый
Гнилостный	Фекальный, сточный
Древесный	Мокрой щепы, древесной коры
Землистый	Прелый, свежеспаханной земли
Плесневый	Затхлый, застойный
Рыбный	Рыбьего жира, свежий рыбный
Сероводородный	Тухлых яиц
Травянистый	Скошенной травы, сена
Неопределенный	Естественного происхождения, не поддающийся по предыдущие определения

Таблица 18

**Оценка интенсивности запаха**

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

Характер и интенсивность запаха (в баллах) занести в сводную таблицу.

## Определение цветности

Определить цветность воды фотометрическим методом руководствуясь ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности (с Изменением № 1) – М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010:

1. Приготовление шкалы цветности по стандартным растворам:

### *Раствор 1*

Реактивы в указанном количестве растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>. Цветность полученного раствора составит (500°):

$K_2Cr_2O_7$  (0,0875 г.)

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (2,0 г.)

$H_2SO_4$  (1 см<sup>3</sup>)

### *Раствор 2*

$H_2SO_4$  (1 %)

### *Шкала цветности*

Для приготовления шкалы цветности используют набор цилиндров Несслера вместимостью 100 см. В каждом цилиндре смешивают раствор 1 и раствор 2 в соотношении, указанном на шкале цветности (табл. 19).

Таблица 19

### Шкала цветности

Раствор 1, см <sup>3</sup>	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор 2, см <sup>3</sup>	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	85
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

*Шкалу цветности хранят в темном месте 2–3 месяца.*

2. Построение градуировочного графика зависимости оптических плотностей градусов цветности. Шкалу построить на миллиметровой бумаге.

3. Измерение оптической плотности испытуемой воды:

При определении цветности контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой удалены взвешенные вещества путем фильтрации через мембранные фильтры № 4. Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности.

Цветность воды (в градусах) занести в сводную табл. 21.

## Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должны быть представлены результаты органолептического анализа воды. Результаты оформить в табличной форме (занести в сводную табл. 21). Полученные значения сравнить с таковыми, характерными для малых водотоков – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод о качестве воды по органолептическим показателям.

### 3.8. Лабораторная работа 7. Определение хлорид-ионов argentометрическим методом (методом Мора – прямым титрованием)

#### 3.8.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Пипетки мерные, 1 мл – 2 шт,  
Пипетки мерные, 5 мл – 2 шт,  
Бюретка,  
Стаканчики стеклянные – 3 шт,  
Колбы конические, 250 см<sup>3</sup> – 4 шт,  
K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 10%,  
AgNO<sub>3</sub> (0,1 н)  
Вода дистиллированная.*

#### 3.8.2. Характеристика метода

Аргентометрический метод для количественного определения галогенид-ионов рассмотрен в главе 2.6.2.2.

#### 3.8.3. Выполнение измерений

В коническую колбу помещают 100 мл пробы воды (при выпадении большого осадка пробу разбавляют в 5 раз дистиллированной водой), приливают при необходимости 0,01 н р-р H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (нейтрализуют пробу воды).

В колбу приливают 1 мл 10%-го раствора хромовокислого калия K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Титруют вытяжку 0,1 н. раствором азотнокислого серебра AgNO<sub>3</sub>, помешивая содержимое стеклянной палочкой, фиксируют появление красноватой окраски.

Для более точного определения конца титрования, особенно при малом содержании хлоридов, необходимо во время титрования окраску раствора в колбе сравнивать со свидетелем (такой же конической колбочкой с таким же объемом дистиллированной воды, в которую добавлен 1 мл хромово-кислого калия).

При больших и малых количествах хлора конец реакции установить трудно, так как при больших количествах образуются хлопья

AgCl, смешивающиеся с хромовокислым серебром, при малых – плохо заметен переход окраски.

В первом случае необходимо пользоваться более крепким раствором азотнокислого серебра или разводить пробу воды, пользуясь для титрования ее частью. Это следует учесть при расчетах.

Во втором случае пробу воды сгущают выпариванием.

Содержание хлоридов в мг/л находят по формуле:

$$C_{cl} = (n_1 - n_2) \cdot N \cdot 35,45 \cdot 1000 / V, \quad (29)$$

где  $N$  – нормальность раствора  $AgNO_3$  (0,1 н);

$n_1$  – объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование пробы, мл;

$n_2$  – объем раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование холостой пробы, мл;

$V$  – объем пробы воды, взятый для определения, мл.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида.

### 3.9. Лабораторная работа 8. Определение аммонийного азота

#### 3.9.1. Оборудование, материалы и реактивы

*Фотоэлектроколориметр*

*Кювета 10-миллиметровая*

*Цилиндр мерный, 50 мл.*

*Пипетки, 1 мл. – 4 шт.*

*Колбы конические, 100 мл. – 3 шт.*

*ФЭК с синим светофильтром с длиной волны 400-425 нм.*

*Сегнетова соль, 50% (Растворить 50 г сегетовой соли в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании, фильтровать через бумажный фильтр «белая лента», добавить 50 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора NaOH и кипятить 30 мин для удаления следов аммиака; объем раствора довести до 100 см<sup>3</sup>. Раствор хранить в полиэтиленовой посуде)*

*Реактив Несслера (40 г KI и 57,5 г HgI<sub>2</sub> растворить в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешать, прилить 250 см<sup>3</sup> раствора NaOH, 6 моль/дм<sup>3</sup>, и отстаивать в течение нескольких дней в темноте. Декантировать прозрачный раствор в темную склянку)*

*Тиосульфат натрия – кол-во, эквивалентное ионам хлора, при их наличии (Растворить 2,5 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O в 100 см<sup>3</sup> безаммиачной воды. Раствор хранить не более месяца)*

*NaOH – 10 % (Растворить 10 г NaOH в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды)*

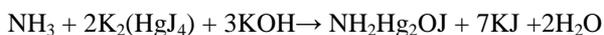
*NaOH – 6 моль/дм<sup>3</sup> (Растворить 60 г NaOH в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды)*

*Безаммиачная вода (Дистиллированную воду пропустить через колонку, заполненную сильнокислым катионитом в H-форме, со скоростью 1–2 капли в секунду. Первые 100–150 см<sup>3</sup> воды, прошедшей через колонку, отбросить. Хранить безаммиачную воду в плотно закрытой стеклянной посуде не более трех дней)*

*Вода дистиллированная*

### **3.9.2. Характеристика метода**

Принцип определения аммиака в воде основан на его способности вступать в реакцию с реактивом Несслера (щелочной водный раствор дигидрата тетраиодомеркурата (II) калия  $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$ ), в результате которой образуется йодистый меркураммоний  $NH_2Hg_2IO$ , который окрасивает раствор в красно-бурый цвет:



О наличии и ориентировочном содержании аммиака в воде можно судить по интенсивности этой окраски.

Соли Ca, Mg, Al, Fe также могут вступать в реакцию с реактивом Несслера, образуя окрашенный осадок, поэтому их необходимо предварительно связать раствором сегнетовой соли  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ .

Количественное определение аммиака в воде проводят методом фотометрического анализа (РД 52.24.486-95. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом с реактивом Несслера).

Характеристика фотометрического метода представлена в главе 2.5.1.

### **3.9.3. Выполнение измерений**

В колбу налить 50 мл исследуемой воды, прилить 1 мл сегнетовой соли (50%), 1 мл реактива Несслера и тщательно перемешать. Через 5 мин часть содержимого колбы перелить в 10-миллиметровую кювету и измерить оптическую плотность на ФЭКе с синим светофильтром с длиной волны 400-425 нм.

В качестве контрольного раствора используют дистиллированную воду.

Результат сопоставляют с данными таблицы.

Одновременно с серией проб анализируемой воды проводят определение в холостой пробе, в качестве которой берут 50 см<sup>3</sup> безаммиачной воды.

Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

**Содержание аммиака в воде в зависимости от оптической плотности растворов**

Оптическая плотность растворов (по ФЭК)	Содержание аммиака, мг/л	Оптическая плотность растворов (по ФЭК)	Содержание аммиака, мг/л
0,063	0,1	0,130	1,8
0,070	0,2	0,138	2,0
0,080	0,4	0,146	2,2
0,085	0,6	0,153	2,4
0,092	0,8	0,161	2,6
0,100	1,0	0,168	2,8
0,108	1,2	0,176	3,0
0,115	1,4	0,183	3,2
0,123	1,6	0,191	3,4

Если массовая концентрация аммонийного азота в анализируемой, воде превышает  $4,0 \text{ мг/дм}^3$ , то для определения берут аликвоту меньшего объема и доводят объем до  $50 \text{ см}^3$  безаммиачной водой.

В присутствии активного хлора к пробе до прибавления реактивов приливают эквивалентное хлору количество раствора тиосульфата натрия. Содержание активного хлора должно быть определено заранее.

При анализе окрашенных вод вводят поправку на цветность. Для этого к другой порции анализируемой воды добавляют все реактивы кроме реактива Несслера, вместо которого приливают  $1 \text{ см}^3$  10 % раствора NaOH. Оптическую плотность полученного раствора вычитают из оптической плотности пробы. Если значение оптической плотности, обусловленное окраской пробы, превышает 0,3, следует использовать определение аммонийного азота после отгонки.

### Оформление результатов

В экспериментальной части отчета должны быть представлены результаты определения хлорид-ионов в пробах воды. Результаты оформить в табличной форме (сводная табл. 21). Полученные значения сравнить с нормативными, а также с таковыми, характерными для водотоков Приморского края и для городских водотоков России – по литературным данным, собранным группой студентов самостоятельно. Сделать вывод о качестве вод.



### Контрольные вопросы к теме 3

1. Какими факторами определяется химический состав природных вод?
2. В чем состоят негативные экологические последствия загрязнения природных вод?
3. В результате каких процессов происходит эвтрофикация водоемов?
4. Обязательная программа контроля качества воды водоемов предусматривает определение каких показателей?
5. Какие показатели вод относят к гидрохимическим?
6. Какие показатели вод относят к санитарно-бактериологическим?
7. Какие показатели вод относят к паразитологическим?
8. Какие показатели вод относят к органолептическим?
9. При какой концентрации растворенного кислорода происходит замор рыбы?
10. На чем основан метод Винклера при определении растворенного кислорода в воде?
11. Как представлено органическое вещество в природных водах?
12. Какие показатели используют для характеристики содержания органических веществ в воде?
13. Что понимают под окисляемостью воды, в каких единицах ее выражают?
14. Что понимают под БПК, в каких единицах выражают этот показатель?
15. Какие комплексные индексы и показатели качества вод относятся к категории наиболее часто используемых показателей для оценки качества водных объектов?
16. Назовите причины и последствия изменения рН природных вод.
17. В каком диапазоне находится величина рН для большинства поверхностных вод. Каково значение рН морских вод?
18. Чем определяется величина рН природных вод (сильнокислых шахтных и рудничных вод, кислых вод, слабокислых вод лесной зоны, нейтральных, слабощелочных, щелочных и сильнощелочных вод)?
19. За пределы какого интервала значений не должна выходить величина рН в соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования, воды водных объектов в зонах рекреации, а также воды водоемов рыбохозяйственного назначения?
20. Как рассчитывается суммарный индекс загрязнения воды, какие обязательные показатели применяются для его расчета?
21. Как осуществляется нормирование качества природных вод?
22. Как производится отбор проб природных вод?

23. Чем разовая проба отличается от средней пробы?
24. Где располагаются пункты контроля качества водоемов и водотоков I категории?
25. Где располагаются пункты контроля качества водоемов и водотоков II категории?
26. Где располагаются пункты контроля качества водоемов и водотоков III категории?
27. Где располагаются пункты контроля качества водоемов и водотоков IV категории?
28. В соответствии с чем устанавливают периодичность проведения контроля по гидрологическим и гидрохимическим показателям?
29. Назовите экологические группы водных организмов и дайте каждой характеристику.
30. Что включает в себя изучение физической, геохимической и биологической составляющей экологического мониторинга океана?
31. Какой метод является преимущественным при изучении состояния морских экосистем?
32. Что означает ассимиляционная емкость морской экосистемы по какому-либо загрязняющему веществу?
33. Как обеспечивается буферность морских вод? Что представляет собой карбонат-гидрокарбонатная система океана?
34. Поясните влияние морских течений на распределение температур в водных массах.
35. Какое влияние оказывает температура на морские организмы?
36. Какое влияние оказывают волны, приливы, течения и другие движения морской среды на морские организмы?
37. Раскройте роль фитопланктона в океане.
38. Как распределена первичная продукция в Мировом океане? Какие области океана относят к олиготрофными, мезотрофным и эвтрофным?
39. Какие зоны океана наиболее богато заселены растениями и животными?

## Тема 4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

### 4.1. Организация мониторинга атмосферного воздуха в РФ

Статьёй 23 Федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» (с изм. на 13.07.2015) предусмотрена обязанность осуществления мониторинга атмосферного воздуха владельцами объектов, деятельность которых связана с загрязнением атмосферы. Рекомендации по установлению перечня объектов, владельцы которых должны осуществлять мониторинг атмосферного воздуха, утверждены приказом Росгидромета от 15.07.2013 № 375. На объектах, вклад которых в загрязнение воздуха значительный или деятельность которых связана с возможностью аварийных выбросов в атмосферу сильно действующих ядовитых веществ, рекомендуется осуществлять инструментальный и расчётный мониторинг атмосферного воздуха.

Различают инструментальный и расчётный мониторинг

В рамках инструментального мониторинга проводят отбор проб на постах с последующим анализом в химической лаборатории либо осуществляют контроль качества атмосферного воздуха с помощью автоматических станций, в которых для количественного химического анализа загрязняющих веществ в атмосферном воздухе используются газоанализаторы. Недостатками инструментального мониторинга являются: ограниченное количество определяемых загрязняющих веществ и репрезентативность, не превышающая 200 м (РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»). Таким образом, инструментальный мониторинг характеризует качество атмосферного воздуха в месте расположения поста или автоматической станции.

Статьёй 25 Федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» (с изм. на 13.07.2015), предусматривается, что стационарные источники на объектах I категории с 1 января 2018 г. должны оснащаться автоматическими средствами измерения и учёта объёма или массы выбросов вредных (загрязняющих) веществ, концентрации этих веществ в таких выбросах, а также техническими средствами передачи информации об объёме или о массе таких выбросов в атмосферный воздух, о концентрации вредных (загрязняющих) веществ в таких выбросах в государственный фонд данных государственного экологического мониторинга. Критерии отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий, утверждены постановлением Правительства РФ от 28.09.2015 № 1029.

Несмотря на новую норму закона, современная приборостроительная промышленность не обеспечила соответствующие отрасли автоматическими средствами измерения и передачи данных об объеме или о массе выбросов в атмосферный воздух от стационарных источников.

Тем не менее, предполагается, что система автоматического контроля выбросов должна обеспечивать непрерывный круглосуточный контроль выбросов на стационарном источнике организованных выбросов посредством прямого инструментального измерения концентрации вредных (загрязняющих) веществ в отходящих газах, объёмного расхода и температуры отходящих газов, расчёта объёма или массы выбросов. Методология определения содержания загрязняющих веществ в выбросах стационарных источников с помощью АИС установлена в шести стандартах:

- ГОСТ Р ИСО 10396-2012 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб при автоматическом определении содержания газов с помощью постоянно установленных систем мониторинга»;

- ГОСТ Р ИСО 12039-2011 «Выбросы стационарных источников. Определение содержания монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода. Характеристики и калибровка автоматических измерительных систем в условиях применения»;

- ГОСТ Р ИСО 7935-2007 «Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации диоксида серы. Характеристики автоматических методов измерений в условиях применения»;

- ГОСТ Р ИСО 10849-2006 «Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации оксидов азота. Характеристики автоматических измерительных систем в условиях применения»;

- ГОСТ Р ИСО 10155-2006 «Выбросы стационарных источников. Автоматический мониторинг массовой концентрации твёрдых частиц. Характеристики измерительных систем, методы испытаний и технические требования»;

- ГОСТ Р ИСО 10396-2006 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб при автоматическом определении содержания газов».

Перечисленные стандарты устанавливают методы контроля проб кислорода, диоксида углерода, монооксида углерода, диоксида серы, монооксида азота, диоксида азота, а также оксидов азота с помощью АИС.

Расчётный мониторинг на основе информации о выбросах загрязняющих веществ позволяет определить уровень загрязнения атмосферного воздуха любым выбрасываемым ингредиентом в любой точке территории.

В программе производственного мониторинга загрязнения атмосферного воздуха указывают:

- цели и задачи этого вида мониторинга;
- описание объекта мониторинга, включая: границы территории; природные и климатические условия; результаты изучения фонового

загрязнения атмосферного воздуха; рельеф местности и высотность застройки;

- сведения об источниках выбросов;
- структуру производственного мониторинга загрязнения атмосферного воздуха;
- расположение точек отбора проб и постов наблюдения, а для расчётного мониторинга – расположение точек, в которых производится расчёт уровня загрязнения атмосферного воздуха;
- ингредиенты, определяемые методами инструментального мониторинга или выбранные для расчётного мониторинга;
- оборудование, используемое для инструментального мониторинга и контроля метеоусловий, и программные комплексы, используемые для расчётного мониторинга;
- периодичность измерений (при внедрении инструментального мониторинга) и расчёта (при внедрении расчётного мониторинга);
- порядок сбора, хранения, анализа, оценки результатов наблюдений производственного мониторинга загрязнения атмосферного воздуха, включая описание: методов обработки, анализа и оценки результатов мониторинга; подготовки прогноза изменений уровня загрязнения; методов документирования, хранения и доступа к результатам мониторинга и подготовленным на их основе прогнозам; подготовки отчётности о результатах мониторинга.

Измерение, обработка результатов наблюдений и оценка загрязнённости воздуха должны выполняться в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01-86, ГОСТ 17.2.1.03-84, ГОСТ 17.2.4.02-81, ГОСТ 17.2.6.01-85, ГОСТ 17.2.6.02-85, РД 52.04.186-89, РД 52.18.595-96 и другими государственными стандартами, общегосударственными и ведомственными нормативно-правовыми и инструктивно-методическими документами.

Отбор проб производится в соответствии с РД 52.04.186-89 п.4, при помощи следующего оборудования:

- аспиратор А-01 № 201, св. № 242/9465-10;
- метеометр МЭС-200А №1657, св. № 0003819;
- аспиратор АВА-3-180-01А №261, св. № 242/5930-10.

При необходимости, допускается использование аналогичного оборудования, имеющего действующее свидетельство о поверке

Во время отбора, учитываются метеорологические факторы, которые определяют перенос и рассеяние вредных веществ в атмосферном воздухе, отбор проб воздуха сопровождается наблюдениями за дымовыми факелами источников выбросов и основными метеорологическими параметрами, к числу которых относятся: скорость и направление ветра, температура и влажность воздуха, атмосферные явления, состояние погоды и подстилающей поверхности. Результаты наблюдений записываются в рабочий журнал или акт отбора проб.

При проведении наблюдений за качеством атмосферного воздуха определяются следующие вещества:

1. Железо триоксид (железа оксид).
2. Марганец и его соединения.
3. Никель оксид.
4. Хром (хром (VI) оксид).
5. Азота диоксид (азот (VI) оксид).
6. Азот (II) оксид.
7. Углерод (сажа).
8. Сера диоксид (ангидрид сернистый).
9. Углерод оксид.
10. Фториды газообразные.
11. Фториды плохо растворимые.
12. Керосин.
13. Пыль неорганическая: 70–20%  $\text{SiO}_2$ .
14. Бенз(а)пирен.
15. Формальдегид.

Косвенным показателем состояния загрязнения атмосферы могут служить данные о химическом составе проб атмосферных осадков и снежного покрова. Эти данные характеризуют загрязнение слоя атмосферы, в котором образуются облака, происходит газовый обмен и из которого выпадают осадки и сухие вещества в отсутствие осадков.

С атмосферными осадками загрязняющие вещества попадают в сопредельные среды – почву, растительность, поверхностные воды, таким образом, формируя зоны загрязнения. В связи с этим, исследование химического состава атмосферных осадков является одной из важных задач мониторинга окружающей природной среды. В зимний период наиболее информативным показателем загрязнения атмосферного воздуха является снег. Обладая кумулятивным эффектом, снег является интегральным показателем качества атмосферного воздуха. Данные о содержании веществ в снежном покрове являются единственными материалами для оценки регионального загрязнения атмосферы в зимний период на больших территориях страны и выявления ареала распространения загрязняющих веществ от промышленных центров и городов. Химический анализ содержания вредных веществ в снеге осуществляется методами, используемыми при исследовании либо проб атмосферных осадков, либо проб воздуха.

## **4.2. Лабораторная работа. Оценка загрязнения снежного покрова**

### **4.2.1. Оборудование, материалы и реактивы**

*Иономер*

*Весы аналитические*

*Сушильный шкаф*

*Пробоотборник с площадью сечения 50 см<sup>2</sup>*  
*Стандартный снегомер-плотномер*  
*Полиэтиленовые пакеты или ведро*  
*Линейка (для замера высоты снежного покрова)*  
*Столовая ложка из нержавеющей стали или полиэтилена для перекладывания снега в стаканы*  
*Пинцет для извлечения растительных включений в снегу*  
*Фильтры «синяя лента» диаметром 15 см, предварительно взвешенные в лаборатории УГМ, снабженные этикеткой с указанием массы и упакованные в полиэтиленовый пакет.*  
*Чашки Петри для просушки фильтров*  
*Стеклянная воронка диаметром 10–15 см.*  
*Колба или бутылка для отфильтрованной воды (фильтрата) вместимостью 800–1000 куб. см.*  
*Лабораторные стаканы вместимостью 800–1000 куб. см для растапливания снега – 1–2 шт.*  
*Бутылки (стеклянные или полиэтиленовые) для заполнения отфильтрованной водой пробы снега общим объемом 4 куб. дм.*  
*Стеклянные или полиэтиленовые емкости объемом 4–5 л.*  
*Кружок из полиэтиленовой пленки диаметром 20 см для закрывания воронки с фильтром во время фильтрации, при сушке или остановке в работе*  
*Рабочий полевой журнал*  
*Сопроводительные талоны (этикетки)*

#### **4.2.2. Отбор проб снега**

##### **Основные требования к пробоотбору:**

Отбор проб проводится в соответствии с РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Отбор проб производится один раз в год в период максимального накопления влагозапаса в снегу попутно с проведением измерений плотности снега и влагозапаса на снегомерном маршруте.

Точки отбора проб планируют так, чтобы исключить искажение результатов анализов проб под влиянием окружающей среды.

Точки отбора проб для оценки загрязнения атмосферного воздуха, обусловленного выбросами автотранспорта, выбираются на городских улицах в районах с интенсивным движением транспорта и располагаются на различных участках улиц в местах, где часто производится торможение автомобилей и выбрасывается наибольшее количество вредных примесей. Кроме того, точки отбора проб располагают в местах скопления вредных примесей за счет слабого рассеяния (под мостами, путепроводами, в туннелях, на узких участках улиц и дорог с много-

этажными зданиями), а также в зонах пересечения двух и более улиц с интенсивным движением транспорта.

В кварталах жилой застройки точки отбора проб атмосферного воздуха рекомендуется размещать в центрах внутриквартальных пространств.

Отбор проб атмосферных осадков должен осуществляться на открытой ровной площадке, удаленной не менее чем на 100 м от деревьев, холмов, зданий, линий электропередачи, местных источников загрязнения атмосферы.

Маршруты снеговой съемки и точки отбора проб снежного покрова следует планировать по ландшафтными маршрутам и (или) с учетом того, что площадь отбора проб снежного покрова должна быть равномерно охвачена. Рекомендуется отбирать 1-5 проб на 1 кв. км. При необходимости сеть опробования может сгущаться.

В случае маршрутных исследований отбор проб снежного покрова должен планироваться в начале, середине и конце маршрута.

Отбор проб снежного покрова производится в период максимального накопления влагозапаса в снеге.

#### **Отбор проб:**

Для отбора проб снега используют полиэтиленовый пакет, линейку (для замера высоты снежного покрова), пробоотборник с площадью сечения 50 см<sup>2</sup>. Керна снега вырезается на полную глубину снежного покрова. Избегают попадания в пробу частиц грунта и растительных остатков. При отборе фиксируют место и дату отбора пробы, дату установления устойчивого снежного покрова, среднюю высоту снежного покрова.

Заполнить табл. 2.2.

Таблица 2.2

#### **Характеристика проб снега, г. Владивосток, 20\_\_ г**

№ пробы	Место отбора	Дата отбора	Толщина снежного покрова	Примечание (характеристика пробы, цвет и др. визуальные характеристики)
1				
2				
3				
4				
5				
6				

### 4.2.3. Получение фильтрата снега и выполнение измерений

В лаборатории принесённую пробу взвесить, перенести в стаканы вместимостью 800–1000 см<sup>3</sup> и растапливать при комнатной температуре (при выполнении лабораторной работы допускается взвесить для фильтрации 100 г средней пробы снега). Растапливать пробу при комнатной температуре 0С. Для ускорения работы первые порции снега в стаканах можно слегка подогреть на водяной бане при температуре не выше 40°С. После образования первой порции воды форсировать растапливание снега не следует, поскольку процесс фильтрации обычно идет медленнее, чем тает снег при комнатной температуре.

Перед началом фильтрации бумажный фильтр высушить в сушильном шкафу до постоянной массы. Записать вес фильтра. Фильтровать талую воду по мере растапливания снега. Замерить объём фильтрата.

Необходимо перенести на фильтр все твердые частицы, за исключением растительных включений (хвоинок, веточек, частей листового опада и пр.), Включения выбирать непосредственно с фильтра нельзя, та как это приведет к его повреждению. При фильтровании нельзя прикасаться к фильтру, допускать попадания на фильтр растопленного снега. По окончании фильтрования фильтр с осадком оставляют в воронке для просушки в течение суток. При этом воронку прикрывают куском полиэтиленовой плёнки. Высушенные фильтры с осадком помещают в фарфоровую или стеклянную чашку, в которой его не развертывая досушивают в сушильном шкафу в течение 3-4 ч при температуре не выше 50-70 0С. Если часть осадков просыпалась в пакет, то ее следует перенести на поверхность фильтра и после сушки взвесить до постоянной массы. Фильтры с осадком взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Массу фильтрата с осадком и чистого фильтра записывают в таблицу с результатами анализа.

Провести измерение рН фильтрата на приборе фирмы Аквилон.

Определить концентрацию взвешенных веществ в снеге весовым методом (РД 52.04.186-89). По разнице между массой фильтра после высушивания и чистого фильтра рассчитать массу взвешенных частиц и пересчитать её на 1 литр талого снега.

### Оформление работы

1. Провести сравнительную оценку содержания взвешенных веществ, и величины рН в снеге г. Владивостоке и центральных городах России.

Для проведения сравнительной оценки необходимо провести литературный поиск, по результатам которого заполнить табл. 2.3.

**Загрязнение снега в городах РФ с разной степенью антропогенной нагрузки**

№ п/п	Место отбора снега	Взвешенные вещества, г/л	pH	Литературный источник
1				
2				
...				

2. Охарактеризовать уровень загрязнения снега г. Владивостока относительно содержания взвешенных веществ, и величины pH в снеге фоновых районов (провести литературный поиск).

3. Сделать выводы об уровне pH и содержании взвешенных веществ в снеге.

**Контрольные вопросы к теме 4**

1. Охарактеризуйте тропосферу как составную часть биосферы.
2. Как организован мониторинг атмосферы?
3. Каковы источники загрязнения атмосферного воздуха?
4. Какие виды мониторинга атмосферного воздуха различают?
5. Как организованы посты наблюдений за загрязнением атмосферного воздуха?
6. Как организована автоматизированная система наблюдений и контроля окружающей среды?
7. Как производится отбор проб атмосферного воздуха для анализа?
8. Как производится сбор и обработка данных о загрязнении атмосферного воздуха?
9. Как осуществляется моделирование процессов рассеяния вредных веществ в атмосферном воздухе?
10. Как осуществляется прогноз загрязнения атмосферы?
11. Что включено в программу производственного мониторинга загрязнения атмосферного воздуха?
12. Чем необходимо руководствоваться при организации и проведении мониторинга атмосферного воздуха?
13. Содержание каких веществ в атмосферном воздухе определяют при проведении наблюдений за его качеством?
14. Приведите критерии санитарно-гигиенической оценки состояния воздуха.

15. К каким классам опасности относят загрязняющие вещества?
16. В чем отличие ПДК максимально разовой от среднесуточной и ПДК рабочей зоны?
17. Почему снег является интегральным показателем качества атмосферного воздуха?
18. Какие требования предъявляют к отбору проб снега?
19. В чем заключается весовой метод определения концентрации взвешенных веществ в снеге?
20. Какое значение рН чистого дождя? Дайте определение кислотным осадкам.
21. Отметьте две важнейшие кислоты, присутствующие в кислотных осадках, и поясните, откуда они берутся.
22. Поясните, как кислотные осадки влияют на водные экосистемы. Как их нарушение сказывается на обитателях суши? Как кислотные осадки воздействуют на памятники скульптуры?
23. Какие наблюдения проводятся в рамках международной программы EANET. Где расположена станция сети EANET в Приморском крае? Сколько станций сети EANET работает в России?

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – 2-е изд., стер. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2011 – 542 с.
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, В.Н. Виниченко, Е.М. Аверочкин; под ред. Т.В. Гусевой. – М.: Социально-экологический Союз, 2000. – 148с.
3. Денисова, Е.А. Основы физико-химических методов анализа / Е.А. Денисова, М.П. Осмачко – Дубна: Изд-во Международного университета природы, общества и человека «Дубна». – 2007.
4. Драган, Н.А. Мониторинг и охрана почв: учеб. пособие / Н.А. Драган. – Симферополь: Изд-во ТНУ, 2008. – 123 с.
5. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль. – Л.: Гидрометеоиздат, 1979. – с.
6. Методических рекомендации по выявлению деградированных и загрязненных земель. [Электронный ресурс]. URL: <http://eco.h11.ru/law/doc00240.html>.
7. Моржухина, С.В. и др. Основы физико-химических методов анализа. Ч. 2. Фотометрия: учебно-методическое пособие для студентов, обучающихся по направлению «Химия»: в 2 ч. / С.В. Моржухина, Е.А. Денисова, М.П. Осмачко. – Дубна: Международный ун-т природы, общества и человека «Дубна», 2010. – 75 с.
8. Мотузова, Г.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга / Г.В. Мотузова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1988. – 101 с.
9. Сорокин, Н.Д. Производственный экологический мониторинг / Н.Д. Сорокин // Экология производства, 2016. № 5. – С. 76-84.
10. Строганова М.Н. Классификация городских почв / М.Н. Строганова, А.Д. Мягкова, Т.В. Прокофьева // Проблемы антропогенного почвообразования: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 16–21 июня 1997 г. Т. 2. – М., 1997. – С. 234–239.
11. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство: учеб. пособие / под ред. В.Б. Алесковского, К.Б. Яцимирского. – 2-е изд., перераб. и испр. – М.: Химия, 1971. – 424 с.

Протокол отбора проб воды

№ пробы	Дата и время отбора	Место отбора	Характеристика места отбора	Характеристика пробы	Метеоусловия	Особенности пробоотбора (глубина взятия пробы, наименование и материал пробоотборника, материал для отбора, особенности консервации пробы, емкость для транспортировки и хранения)	Объем пробы

93

\_\_\_\_\_  
 ФИО исполнителя

## СОДЕРЖАНИЕ

Тема 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА.....	4
1.1. Экологический мониторинг .....	4
1.2. Характеристика государственной сети наблюдений за состоянием и загрязнением окружающей среды .....	9
1.3. Производственный экологический мониторинг .....	10
1.4. Производственный экологический контроль .....	11
Тема 2. ПОЧВЕННЫЙ МОНИТОРИНГ .....	13
2.1. Организация почвенного мониторинга в РФ.....	13
2.2. Отбор проб почвы .....	17
2.3. Лабораторная работа 1. Морфологическое описание почвенного образца.....	21
2.4. Лабораторная работа 2. Физико-химические свойства почв .....	32
2.5. Лабораторная работа 3. Определение органического вещества методом фотометрического анализа.....	36
2.6. Лабораторная работа 4. Определение засоленности почв (качественный и количественный анализ хлорид-ионов, сульфат-ионов, фосфат-ионов, карбонат-ионов).....	47
Тема 3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВОД .....	54
3.1. Организация мониторинга водных объектов в РФ .....	54
3.2. Лабораторная работа 1. Отбор проб воды .....	60
3.3. Лабораторная работа 2. Определение растворенного кислорода (йодометрическим методом) и БПК <sub>5</sub> (скляночным методом).....	62
3.5. Лабораторная работа 4. Определение pH .....	69
3.6. Лабораторная работа 5. Определение карбонатной жесткости (общей щелочности).....	70
3.7. Лабораторная работа 6. Определение органолептических показателей (запах, цветность) .....	72
3.8. Лабораторная работа 7. Определение хлорид-ионов argentометрическим методом (методом Мора – прямым титрованием) .....	76
3.9. Лабораторная работа 8. Определение аммонийного азота.....	77

Тема 4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.....	83
4.1. Организация мониторинга атмосферного воздуха в РФ .....	83
4.2. Лабораторная работа. Оценка загрязнения снежного покрова.....	86
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	92
Приложение А. ПРОТОКОЛ ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ .....	93

Учебное издание

**Иваненко** Наталья Владимировна  
**Ярусова** Софья Борисовна

# **ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ**

Практикум

Редактор Л.И. Александрова  
Компьютерная верстка М.А. Портновой

Подписано в печать 20.07.2018. Формат 60×84/16.  
Бумага писчая. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,88.  
Тираж 200 экз. Заказ

---

Издательство Владивостокского государственного  
университета экономики и сервиса  
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41  
Отпечатано в множительном участке ВГУЭС  
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41