

Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії

Куликова Юлія Василівна

Хімічний склад поверхневих вод рекреаційної зони озера Витязь

Спеціальність: 014 Середня освіта (Хімія)

Галузь знань: 01 Освіта/Педагогіка

Кваліфікаційна робота
на здобуття освітнього ступеню магістра

Науковий керівник:

_____ Г. Я. Касьяненко
кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії та методики
навчання хімії

«__» _____ 2020 року

Виконавець:

_____ Ю. В. Куликова

«__» _____ 2020 року

Суми – 2020

ЗМІСТ

| | |
|---|-----------|
| ВСТУП | 3 |
| РОЗДІЛ 1 | 6 |
| ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД | 6 |
| 1.1 Загальна характеристика водних ресурсів Сумської області..... | 6 |
| 1.2 Екологічний стан та проблеми малих річок на прикладі Сумської області..... | 7 |
| 1.3 Фактори впливу на якість річкової води..... | 10 |
| 1.3.1 Хімічний склад річкової води..... | 10 |
| 1.3.2 Самоочисна здатність річкових вод..... | 14 |
| 1.3.3 Основні напрями дослідження якості води у річках..... | 16 |
| 1.4 Охорона та шляхи попередження забруднення річок..... | 18 |
| РОЗДІЛ 2 | 22 |
| МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ | 22 |
| 2.1 Відбір та пробопідготовка води..... | 22 |
| 2.2 Потенціометричне визначення йонів F^- , Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- - йонів та окисно-відновного потенціалу (ОВП)..... | 24 |
| 2.3 Визначення перманганатної окиснюваності природних вод (хімічне споживання кисню, ХСК)..... | 25 |
| 2.4 Визначення вмісту розчинних ортофосфатів методом фотоколориметрії..... | 27 |
| 2.5 Визначення загальної твердості води..... | 28 |
| 2.6 Фотоколориметричне визначення нітрит-іонів..... | 29 |
| 2.7 Турбідиметричне визначення сульфатів..... | 30 |
| 2.8 Атомно-абсорбційне визначення металів..... | 31 |
| РОЗДІЛ 3 | 33 |
| РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ | 33 |
| ВИСНОВКИ | 42 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 44 |

ВСТУП

Малі річки формують ресурси, гідрохімічний режим та якість води середніх і великих рік, створюють природні ландшафти великих територій.

За оцінками спеціалістів, 40% усіх світових ресурсів стійкого стоку вже торкнулася людська діяльність, а щорічне збільшення безповоротного водовикористання складає близько 5%. Внаслідок цього збільшився дефіцит води та погіршилася її якість. Аналогічна ситуація з водними ресурсами склалася в Україні, що, у першу чергу, позначилося на зменшенні водності малих річок.

Актуальність роботи. Насьогодні порушення норм якості води досягло критичного рівня. Цей процес може призвести до деградації водних екосистем, зниження продуктивності водойм. У критичному стані перебувають малі річки, значна частина з яких втратила природну здатність до самоочищення. Саме тому повинен здійснюватися ефективний моніторинг водних об'єктів з метою визначення джерел забруднення та нових – більш досконалих та ефективних методів очистки води.

Проведення досліджень по визначенню хімічного складу поверхневих вод та донних відкладень малих і середніх річок є необхідною умовою для отримання об'єктивної інформації про характер, рівень та можливі тенденції антропогенного впливу на різні водні об'єкти.

Для промисловості і населення м. Суми одним з головних джерел водокористування є річка Псел, а культурно-оздоровчу (рекреаційну) сферу також представляють озеро Чеха, Блакитні озера, озеро Витязь.

Щорічно водні об'єкти в межах міста забруднюються водами талих снігів і дощів, скидом недостатньо очищених стоків. Значної шкоди завдає хімічна та машинобудівна промисловість. Вагомими факторами порушення екологічної рівноваги є безгосподарне використання пойми річок та прибережних зон під дачне будівництво. Використання означених територій під сільськогосподарські угіддя приводить до надмірного надходження в річки і водоймища органічних і токсичних речовин [3].

Визначення гідрохімічних показників водних об'єктів є важливим для встановлення можливості повноцінного і раціонального користування водними ресурсами міста Суми. Особливого значення гідрохімічні дослідження набувають у зв'язку з інтенсивним забрудненням поверхневих вод внаслідок господарської діяльності людини.

Мета дослідження – оцінка якості води озера Витязь за гідрохімічними показниками.

Завдання дослідження:

- 1) дати загальну характеристику водних ресурсів м. Суми;
- 2) здійснити посезонний хімічний аналіз зразків природних вод озера Витязь за такими показниками загального та спеціального хімічного аналізу: рН, твердість води, окисно-відновний потенціал (ОВП); вміст фосфатів (PO_4^{3-}), нітратів (NO_3^-), нітритів (NO_2^-), сульфатів (SO_4^{2-}), хлоридів (Cl^-), флуоридів (F^-) та амоній-йонів (NH_4^+);
- 3) визначити вміст у природній воді сполук ряду важких металів, зокрема, Феруму (Fe), Ніколу (Ni), Цинку (Zn), Плюмбуму (Pb), Купрум (Cu);
- 4) на основі досліджень здійснити оцінку рівня забруднення водою озера Витязь.

Об'єктом дослідження є хімічний склад поверхневих вод озера Витязь (м. Суми).

Предмет дослідження – гідрохімічні показники поверхневих вод озера та їх відповідність державним санітарним нормам і стандартам.

Методи дослідження. Для виконання поставлених завдань використані такі методи аналізу: йонселективна потенціометрія (хлориди, флуориди, нітрати, йони амонію та рН), фотоколориметрія (сульфати, нітрити), перманганатометрія і комплексонометрія (визначення загальної твердості води і хімічного споживання кисню). Відбір проб води та визначення гідрохімічних показників виконувалося згідно стандартних методик.

Апробація результатів дослідження. Результати роботи були представлені на III Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та

прикладні аспекти досліджень з біології, географії та хімії» (2020 р.) та опубліковані у збірнику матеріалів цієї конференції. У вигляді статті матеріали подані до друку у збірнику наукових праць «Природничі науки».

Робота виконана у рамках науково-дослідних тем кафедри хімії та методики навчання хімії «Хіміко-екологічний моніторинг річкових басейнів Сумської області» (№ державної реєстрації 0115U001666) та «Гідрохімічний моніторинг поверхневих природних вод Сумщини» (№ державної реєстрації 0120U100761).

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика водних ресурсів Сумської області

Уся територія Сумської області знаходиться в межах басейну Дніпра. Гідрографічна сітка включає одну велику річку (р. Десна) та кілька середніх (р. Сейм, р. Клевень, р. Сула, р. Псел, р. Хорол, р. Ворскла), загальна довжина яких у межах області становить 838 км. Також налічується 1536 малих річок та струмків загальною протяжністю 7170 км, 2175 ставків сумарною площею водної поверхні 10948 га і об'ємом 124,3 млн. м³ та 46 водосховищ. Річкова мережа області помірно розвинута, її густота становить 0,35 км / км². Середньорічний сумарний стік річок складає 5,68 км³ [1].

Забезпечення водними ресурсами Сумської області та її окремих районів достатнє і більш-менш рівномірне. Найбільшими споживачами води є підприємства житлово-комунального господарства, промисловості та сільського господарства, частка яких у загальному водоспоживанні складає відповідно 39,6%, 13,3%, 46,3% (рис. 1.1.1.) [2].

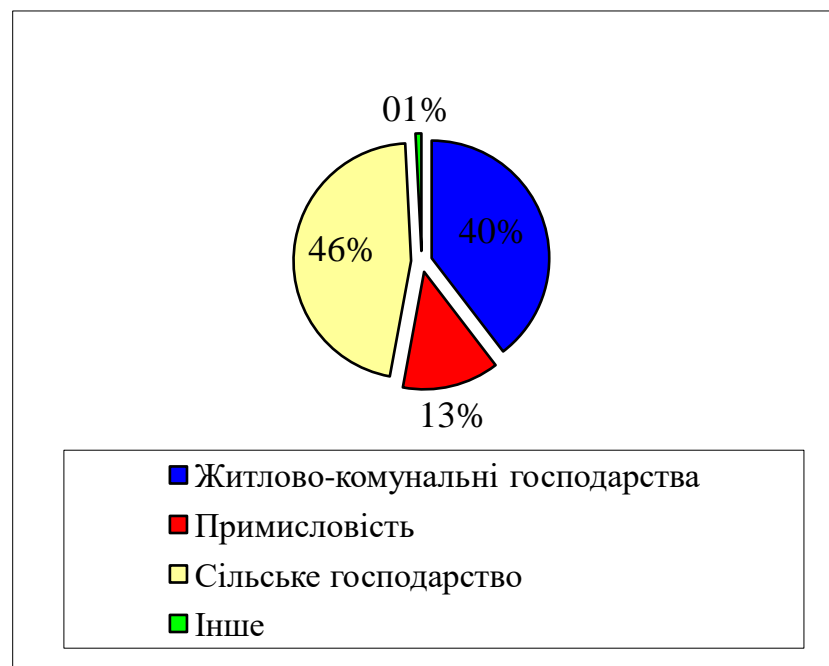


Рис. 1.1.1. Розподіл споживання води в Сумській області

Населення, а також усі галузі економіки не відчувають проблем у забезпеченні питною та технічною водою. Загальне споживання питної води становить 29,5% її експлуатаційних запасів, а у промисловості та сільському господарстві – 10,8%. Використання поверхневої води складає 4% поверхневого стоку, який сформувався на території області [3].

Протягом останніх років спостерігається тенденція до зменшення кількості води, яка забирається з природних водних об'єктів (рис. 1.1.2.).

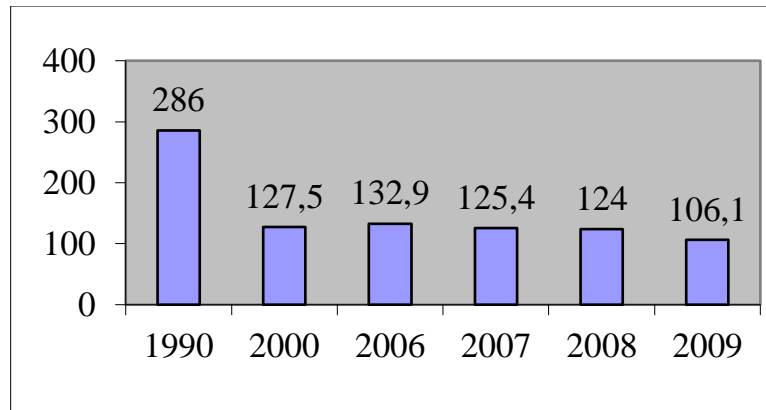


Рис. 1.1.2. Динаміка забору води з природних водних об'єктів у Сумській області, млн. м³

Отже, можна стверджувати, що населення Сумської області найближчим часом не буде відчувати дефіциту питної й технічної води. Це є можливим завдяки рівномірному розподілу водних ресурсів на теренах регіону.

1.2 Екологічний стан та проблеми малих річок на прикладі Сумської області

Щороку в Україні спостерігається збільшення кількості річок із порушеним водним режимом, що супроводжується змінами рельєфу прилеглих територій. Це призводить до значних екологічних збитків, негативно впливаючи на умови життя населення [4].

Більшість малих річок відчуває вплив забруднення стічними водами промислових підприємств, сільськогосподарського виробництва, комунального господарства. Багато річок замулюються внаслідок зменшення транспортуючої

здатності водного потоку під дією відбору значних об'ємів води. Водний режим природних поверхневих вод є чутливим до зниження рівня ґрунтових вод у зв'язку з меліорацією та відбором води з підземних водоносних горизонтів.

Господарське освоєння водозборів малих річок порушує баланс природних стокоформуєчих комплексів. Технологічна культура використання добрив у сільському господарстві залишається невисокою, що суттєво погіршує властивості ґрунтів та умови формування стоку води, а також прискорює вимивання окремих біогенних елементів [5].

Надмірне використання заплав у господарській діяльності призводить до низки різноманітних порушень у функціонуванні річок, а саме:

- 1) внаслідок екологічно та науково необґрунтованих меліоративних робіт на площі водозбору у руслах річок спостерігається посилення процесів замулювання;
- 2) надмірне використання пестицидів і мінеральних добрив сприяє їх змиванню до річкового русла, що призводить до зменшення біорізноманіття та стійкості водних біоценозів;
- 3) у результаті зміни форми русла та величини кута падіння під впливом антропогенного фактора порушується цілісність річкового потоку від витoku до гирла, що призводить до поступового висихання річок;
- 4) зростання твердого стоку, припинення роботи водяних млинів, збільшення кількості та розмірів ставків сприяє зменшенню швидкості течії та знижує рівень процесів самоочищення водойм.

Критеріями екологічної стійкості малих річок можна вважати:

- стабільність гідрохімічних і гідробіологічних показників у всіх фазах гідрологічного режиму, відсутність випадків вимору риби;
- забезпечення оптимального забору води з річки;
- стан заплавних земель;
- висока біологічна продуктивність річкового басейну в цілому.

Міністерство промислової політики України оприлюднило відомості про використання та відведення води підприємствами різних галузей економіки (табл. 1.1) [1].

Таблиця 1.2.1

Використання води підприємствами різних галузей економіки, млн. м³

| Галузь економіки | Використано води | З неї на | | Відведено зворотних вод у поверхневі водні об'єкти | | |
|---------------------------------|------------------|----------------------|-------------------|--|--------------------------|--------------------|
| | | побуто-питні потреби | Виробничі потреби | всього | У тому числі забруднених | з них без очищення |
| Електроенергетика | 0,158 | 0,016 | 0,142 | 0,046 | – | – |
| Металургія | 0,009 | 0,006 | 0,003 | – | – | – |
| Хімічна промисловість | 5,437 | 1,181 | 4,256 | 3,193 | 2,616 | – |
| Машинобудування | 2,615 | 1,827 | 0,787 | 0,929 | 0,626 | – |
| Житлово-комунальне господарство | 30,83 | 27,42 | 3,393 | 24,91 | 18,81 | – |
| Сільське господарство | 49,21 | 0,145 | 11,84 | 28,16 | 0,004 | – |
| Транспорт | 0,501 | 0,339 | 0,162 | 0,011 | – | – |
| Харчова промисловість | 3,55 | 0,292 | 2,988 | 1,259 | 0,347 | – |
| Інші галузі | 0,730 | 0,24 | 0,48 | 0,01 | – | – |

Сучасний стан річок Сумської області характеризується значним тиском суб'єктів господарювання. Характерною є тенденція до скидання недостатньо очищених стоків у поверхневі води, що призводить до суттєвого збільшення рівня забруднення. Ще однією з причин незадовільного стану річок є талі води з

околиць міста. Очисні споруди працюють неефективно, адже їхнє обладнання є застарілим, а поточні та капітальні ремонти проводяться несвоєчасно. Підприємства скидають у річки воду, яка не відповідає нормам щодо вмісту органічних речовин [1].

За даними лабораторних досліджень Державної екологічної інспекції в Сумській області у 2009 році найбільшими забруднювачами поверхневих водних об'єктів в області були ВАТ “Сумхімпром” та КП “Міськводоканал” (м. Суми), КП “Конотопське виробниче управління водопровідно-каналізаційного господарства” (м. Конотоп), ДП “Сток-Сервіс”, ПП “Еліпс” (м. Ромни).

Поверхневий стік Сумської області майже на 60% формується на території Російської Федерації, тому актуальною є проблема транскордонного забруднення водою.

Отже, основними проблемами, пов'язаними з погіршенням екологічного стану малих річок, є нераціональне господарювання та науково необґрунтована діяльність людини у використанні природних ресурсів річкових басейнів.

1.3 Фактори впливу на якість річкової води

1.3.1 Хімічний склад річкової води

Річкова вода – це складний розчин, який містить значну кількість мінеральних та органічних сполук. У річках постійно змінюється загальна концентрація розчинених речовин, а також співвідношення між окремими іонами.

Джерелами надходження солей, біогенних сполук до річки є підземні води, води поверхневого стоку. З атмосфери до води потрапляють вуглекислий газ і кисень, а також мінеральні, органічні речовини та пил у складі дощу.

Сольовий компонент річкових вод представлений в основному солями сульфатної, хлоридної та карбонатної кислот у вигляді йонів HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ,

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ (90-95% мінерального складу), концентрація яких характеризує рівень мінералізації води (табл. 1.3.1) [6].

До маломінералізованих вод належать дощові або талі снігові, води деяких струмків і гірських потоків. Солоні води зустрічаються у безстічних озерах. У маломінералізованих водах переважають іони HCO_3^- та Ca^{2+} , а у високомінералізованих – Cl^- і Na^+ -іони.

Таблиця 1.3.1

Класифікація природних вод за ступенем мінералізації

| Назва вод | Мінералізація, г/л |
|-----------------------------|--------------------|
| Ультрапрісні | < 0,2 |
| Прісні | 0,2-0,5 |
| З підвищеною мінералізацією | 0,5-1,0 |
| Солонуваті | 1-3 |
| Солоні | 3-10 |
| З підвищеною солоністю | 10-35 |

Вода в малих річках України має різний хімічний склад і неоднакову мінералізацію, що зумовлено природними умовами формування стоку. На Поліссі хімічний склад води формується під впливом надмірного зволоження території та характеризується незначною мінералізацією – до 0,46 г/л. У Лісостепу склад води гідрокарбонатно-кальцієвий, а в нижній частині річкових долин Псла, Сули, Ворскли – гідрокарбонатно-магнієво-натрієвий. У ґрунтах степової зони переважають добре розчинні солі сульфатів і хлоридів, тому вода річок, які протікають на цій території, має високий рівень мінералізації, від якої прямопропорційно залежить твердість річкових вод [7].

Сумарний вміст іонів кальцію та магнію у воді формує її загальну твердість [8]. У річках Полісся та Карпат вона коливається від 1,5 до 6 ммоль/л, для малих річок (наприклад, р. Сула, р. Псел) не перевищує 7,3 ммоль/л, а для річок Приазов'я вона складає 20-40 ммоль/л.

Доведено, що при споживанні людиною твердої води зменшується ризик виникнення серцево-судинних захворювань. Однією з причин цього явища є те, що м'яка вода переводить у розчин свинець і кадмій, які є у складі стінок водопровідних труб. Ці важкі метали впливають на підвищення кров'яного тиску, що є передумовою виникнення інфаркту [9].

Невід'ємною складовою природних вод є біогенні речовини, які активно беруть участь у життєдіяльності водних організмів. До них належать сполуки нітрогену (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфору (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), силіцію (HSiO_3^- , SiO_3^{2-}), заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}) та деяких мікроелементів.

Через надмірне використання мінеральних добрив відбувається забруднення ґрунтових і поверхневих вод нітратами. Небезпека вживання води з підвищеним вмістом нітратів полягає в тому, що за участі мікрофлори кишечника і травних ферментів вони можуть відновлюватися до NO_2^- -іонів, які є токсичними і, реагуючи з амінокислотами, можуть виступати канцерогенами [10].

Фосфор є важливим біогенним елементом, який регулює продуктивність водойми. Збільшення концентрації H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} - іонів сприяє зростанню біопродуктивності водойм, що призводить до суттєвого погіршення якості води [11].

У природних водах важкі метали (As, Cd, Co, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Ag, Zn) зустрічаються у вигляді колоїдних часток, а також у формі комплексів, утворених гуміновими та іншими органічними кислотами. Ці сполуки впливають на зміну інтенсивності процесів метаболізму і збільшення їх концентрації може викликати порушення біологічних процесів мешканців водного середовища.

Джерелом забруднення поверхневих вод Плюмбумом є спалення вугілля, моторне паливо і стічні води. Він є токсичним, інгібує активність ферментів, зв'язує амінокислоти, гемоглобін, призводить до підвищення кров'яного тиску, порушення роботи мозку. У природних водах Гідраргіум знаходиться у вигляді метилгідраргіуму, який утворюється із нерозчинних сполук донних відкладень

при низьких значеннях рН. Цинк – необхідний елемент, який зменшує токсичність кадмію та міді, але є токсичним у надмірній кількості [12].

Купрум, який є компонентом дихальних ферментів, потрапляє до річкових вод внаслідок вивітрювання та вимивання гірських порід, у складі стічних вод і поверхневого стоку. Стічні води цехів нікелювання, збагачувальні фабрики, а також спалювання палива є основними джерелами надходження Ніколу до водойм. Він впливає на утворення гемоглобіну, підсилює синтез сульфурвмісних амінокислот, є канцерогеном і викликає респіраторні захворювання. Кобальт входить до складу вітаміну В₁₂, активізує біосинтез, але його надмірна кількість в організмі призводить до захворювань серця.

Отже, важкі метали беруть активну участь у процесах обміну речовин, а їх підвищена концентрація має канцерогенний ефект.

Внаслідок антропогенного впливу до водойм з побутовими та промисловими стічними водами потрапляють синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), які адсорбуються на поверхнях розподілу фаз, що призводить до зниження поверхневого натягу. СПАР можуть зберігатися тривалий час внаслідок повільного розкладу та впливають на фізико-біологічний стан річок, погіршуючи кисневий режим і органолептичні властивості. Їх концентрація знижується завдяки процесам біохімічного окиснення, сорбції завислими речовинами і донними відкладеннями. Синтетичні органічні речовини у більшості випадків є причиною токсичності сполук природного походження [13].

Забруднення водойм фенолами суттєво погіршує їхній загальний санітарний стан. Ці речовини є не лише токсичними, але й здатні змінювати режим колообігу біогенних речовин і розчинених газів. У природних умовах феноли утворюються в результаті процесів метаболізму та трансформації органічних речовин. Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), які є причиною ракових захворювань, потрапляють до водойм у результаті лісових пожеж, спалювання деревного вугілля тощо [9].

Таким чином, зміна хімічного складу води в малих річках України має яскраво виражені ознаки широтної зональності. Сольовий компонент представлений розчинними солями сульфатної, хлоридної та карбонатної кислот, за сумарною концентрацією яких визначають рівень мінералізації. Невід'ємною складовою річкових вод є біогенні речовини, за вмістом яких можна визначити інтенсивність біохімічного розкладу та рівень забруднення річкових вод. Внаслідок антропогенного впливу в річкові води можуть потрапляти важкі метали, феноли, СПАР та інші сполуки неприродного походження.

1.3.2 Самоочисна здатність річкових вод

Відновлення забрудненої води найбільш ефективно відбувається у результаті функціонування екосистеми річки. Цей процес отримав назву самоочисної здатності і ґрунтується на перетворенні органічних та неорганічних речовин у нешкідливі сполуки. Він відбувається за участі найпростіших, бактерій, водоростей, водяних грибів і вищих водяних рослин. Самоочищення водного середовища є інтегрованою системою, яка включає фізико-хімічні та біологічні процеси [8].

Фізико-хімічне самоочищення засноване на осіданні завислих частинок та розкладі шкідливих сполук під впливом сонячної енергії, у результаті чого збільшується прозорість води. Паралельно відбуваються і гідрохімічні перетворення за участі кисню, які супроводжуються знешкодженням токсичних компонентів стічних вод.

Фізичне самоочищення річок ґрунтується на осіданні отрутохімікатів, добрив і важких металів у вигляді донних відкладень. У результаті цього виникає надійний бар'єр, який відділяє товщу води від шкідливих елементів. Такі явища притаманні для річок Лісостепу і Степу, у яких мулисте, в'язке дно перенасичене шкідливими речовинами, але водночас спостерігається відновлення звичних біоценозів і поліпшення якості води за умови припинення забруднення [14].

Стоки, які потрапляють до річкового русла у незначній кількості, піддаються інтенсивному очищенню, розбавляються, коагулюють, розкладаються або осідають. Цей процес є характерним для річок, які меандрують, мають стабільний гідрологічний режим і нормальний стан заплави.

Безперервне розмивання берегів, вивітрювання порід і мінералів з одного боку, відкладання ґрунту – з іншого, сприяє утворенню свіжого алювію і захороненню ним раніше забруднених донних ділянок. Саме тому зарегулювання русла та меліорація заплави є шкідливими, оскільки вони порушують нормальне функціонування річки, позбавляючи її самоочисної здатності [10].

Основна роль у самоочищенні річкової води належить процесам, які відбуваються за участі живих організмів. Наприклад, група протеолітичних бактерій живе за рахунок розщеплення білків, є бактерії, які розкладають вуглеводи, феноли, нафтопродукти. Водорості поглинають органічні речовини, збагачують водойму киснем, прискорюючи інші процеси біологічного та фізико-хімічного очищення. Інфузорії, амеби, черви, молюски та інші водяні тварини в процесі життєдіяльності фільтрують забруднену воду, повертаючи її у водойму в якісно новому стані [15].

Особливе значення у процесах самоочищення відіграють вищі водяні рослини, які завдяки постійно закріпленій у субстраті кореневій системі є основою для формування складних багатокomпонентних гідробіоценозів. Вищі водяні рослини поглинають і акумулюють біогенні речовини, є гарними біофільтрами, знешкоджують пестициди та інші токсини, які надходять до води з промисловими та сільськогосподарськими стоками.

Самоочисна здатність річки залежить від активності кругообігу хімічних елементів, у якому значну роль відіграють вищі рослини. Вони прискорюють процеси поглинання речовин шляхом накопичення великої біомаси. Найбільше у рослинах у вигляді хімічних сполук запасуються Нітроген, Фосфор, Калій, Ферум, Хром, Манган тощо (табл. 1.3.2) [16].

Таблиця 1.3.2

Накопичення деяких біогенних елементів вищими водяними рослинами

| Вид рослин | Хімічний елемент (у % до сухої речовини) | | | | | | |
|------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|
| | N | P | K | Ca | Mn | Na | Cl |
| Очерет звичайний | 2,17 | 0,35 | 1,70 | 0,98 | 0,10 | 0,14 | 1,36 |
| Рогіз вузьколистий | 2,52 | 0,41 | 1,19 | 1,07 | 0,15 | 0,51 | 1,20 |
| Сусак зонтичний | 2,66 | 0,40 | 4,36 | 1,36 | 0,21 | 0,43 | 1,17 |
| Частуха подорожничколиста | 2,09 | 0,55 | 2,49 | 1,20 | 0,16 | 0,36 | 1,87 |
| Рдести | 2,02 | 0,53 | 2,01 | 0,95 | 0,33 | 0,33 | 1,55 |

Річки разом з їх водозбором належать до складних систем, які забезпечують функціонування природних водотоків. Огляд літературних джерел свідчить про задовільні гідрологічні та гідробіологічні режими малих річок усіх регіонів України в історичному минулому. Нераціональна діяльність людини призвела до різкого погіршення їхнього стану і погіршення самоочисної здатності.

Порушення природного гідрологічного режиму у комплексі з іншими негативними факторами позначається на здатності гідроекосистеми до самоочищення, що у свою чергу погіршує якість природних поверхневих вод. Внаслідок функціонування річкової екосистеми забруднюючі речовини поступово зв'язуються водною рослинністю, мікроорганізмами та тваринами, надходячи до малого та великого колообігу речовин. Показники якості річкової води відображають стан екосистеми басейну та характеризують інтенсивність і результативність процесів самоочищення водойми.

1.3.3 Основні напрями дослідження якості води у річках

Важливою проблемою річок є якість води та умови, за яких вона формується. Це комплексна характеристика хімічного складу водойми, її фізико-хімічних та біологічних показників, які визначають можливість використання води у господарських цілях [8].

В основу оцінки якості води покладені три групи показників:

- фізичні – колір, запах, прозорість, наявність завислих речовин, каламутність тощо;
- хімічні – вміст кисню, мінеральних і органічних речовин, розчинених газів, сторонніх домішок неприродного походження, концентрація яких перевищує регламентовані норми (ГДК);
- гідробіологічні – розвиток фіто- та зоопланктону, фіто- та зообентосу, вищих водних рослин, індекс сапробності, інтенсивність фотосинтезу та дихання гідробіонтів [6].

Формування якості води в річках забезпечується сукупністю гідрохімічних, бактеріологічних, гідрологічних процесів, фізико-географічними та гідрометеорологічними особливостями регіону і рівнем антропогенного впливу. До нормативних показників, які використовуються для визначення якості поверхневих вод, належать кисневий показник (вміст розчиненого у воді кисню), біологічне споживання кисню (БСК), токсикологічні показники, вміст Нітрогену у вигляді йонів амонію, нітратів і нітритів, концентрація важких металів, пестицидів, нафтопродуктів, фенолів тощо.

До найбільш поширених методів дослідження якості води в річках належать фізико-хімічні, біологічні, санітарно-бактеріологічні та еколого-гідробіологічні. Фізико-хімічними методами можна визначити не лише кількісний і якісний склад поверхневих вод, але й фізичні та органолептичні властивості, до яких належать прозорість, колір, смак, запах та інші [17].

В основі біологічної оцінки якості річкової води лежить диференційований аналіз населення водойм. Цей метод є відносно простим і швидким, а також, на відміну від хімічних та бактеріологічних досліджень, не потребує складного лабораторного обладнання і використовується для попередньої оцінки екологічного стану річки.

Санітарно-бактеріологічні дослідження спрямовані на визначення видового складу бактерій, які зустрічаються у водоймі. Кількісні та якісні показники використовуються для порівняльної характеристики якості води

різних річок, а також для аналізу рівня епідемічної небезпеки поверхневих вод. За допомогою даного методу можна визначити ступінь бактеріального забруднення та інтенсивність процесів самоочищення річки [13].

Основними напрямками екологічних досліджень річок можуть бути:

- дослідження біоти річок та умов їх існування;
- дослідження реакції гідробіонтів на забруднення водойми;
- використання біоти як індикатора стану екосистеми річки;
- визначення комплексу заходів, необхідних для покращення процесів самоочищення.

Отже, до основних методів дослідження якості річкової води належать фізико-хімічний, біологічний, санітарно-бактеріологічний та еколого-гідробіологічний, за допомогою яких вивчають особливості процесу формування хімічного складу води, визначають джерела забруднення, а також створюють комплекс заходів, необхідних для покращення стану водної екосистеми.

1.4 Охорона та шляхи попередження забруднення річок

Розвиток економічного потенціалу України пов'язаний з особливостями використання ресурсів малих річок, які для більшої частини території є основним джерелом водопостачання. Майже 90% водних ресурсів нашої країни формується саме за участі малих річок, саме тому проблема їх охорони і раціонального використання набуває сьогодні особливого державного значення [11].

Правові відносини у галузі використання, збереження та відтворення водних ресурсів регулюються Конституцією України, “Водним кодексом України” і Законом України “Про охорону навколишнього природного середовища”. 17.01.2002 прийнято Закон України №2988-III В “Про загальнодержавну програму розвитку водного господарства України”, у якому значна увага приділяється заходам щодо покращення стану малих річок [5].

Створюючи комплекс заходів з метою охорони та попередження забруднення, необхідно враховувати, що малі річки:

- 1) є основним джерелом живлення великих рік, тому важливим завданням є їх збереження з метою захисту водних ресурсів від виснаження;
- 2) є чутливими до забруднення, що суттєво впливає на водний режим території;
- 3) активно використовуються, враховуючи і територією їх водозбору, промисловими та сільськогосподарськими об'єктами, що визначає народногосподарське значення цієї категорії річок.

У Водному кодексі України зазначено, що “водні ресурси забезпечують існування людей, тваринного і рослинного світу і є обмеженими та уразливими природними об'єктами” [18].

Останнім часом в Україні спостерігається активізація природоохоронного громадського руху щодо відновлення малих річок. Учасники екологічних акцій очищають береги від сміття, насаджують дерева та кущів уздовж річок, що сприяє відтворенню рослинного покриву, формує природний бар'єр на шляху поверхневого стоку, покращує самоочисну здатність та якість річкової води.

За останні 25 років споживання води в Україні зросло більше ніж у 2 рази. Швидкий розвиток економіки, який супроводжується безперервним збільшенням водоспоживання, загострює проблему раціонального використання і охорони водних ресурсів. Стоки, які потрапляють до річок, насичені токсичними речовинами і джерелом забруднення та погіршення якості поверхневих вод. Складна екологічна ситуація річкових басейнів зумовлена високою концентрацією промислового і сільськогосподарського виробництва [10].

Для виведення річкових екосистем з кризового стану необхідно підтримувати нормальне функціонування водного режиму, споруджувати біоплато, створювати прируслові водоохоронні лісосмуги.

Основним законодавчим актом, який регулює правові відносини у галузі водного господарства є “Водний кодекс України” (ВКУ), введений в дію Постановою Верховної Ради України від 6 червня 1995 року. Він визначає, що завданням водного законодавства є регулювання правових відносин з метою забезпечення збереження, науково обґрунтованого, раціонального використання

води для потреб населення і галузей економіки, відтворення та охорона водних ресурсів від забруднення, поліпшення стану водних об'єктів [16].

Згідно зі статтею 80 Водного кодексу України з метою охорони малих річок забороняється [18]:

- 1) змінювати рельєф басейну річки;
- 2) руйнувати русла пересихаючих річок, струмки та водотоки;
- 3) спрямляти русла річок та поглиблювати їх дно нижче природного рівня або перекидати їх без улаштування водостоків, перепусків чи акведуків;
- 4) зменшувати природний рослинний покрив і лісистість басейну річки;
- 5) розорювати заплавні землі та застосовувати на них засоби хімізації;
- 6) проводити осушувальні меліоративні роботи на заболочених ділянках та урочищах у верхів'ях річок;
- 7) надавати земельні ділянки у заплавах річок під будь-яке будівництво (крім гідротехнічних, гідрометричних та лінійних споруд), а також для садівництва та городництва;
- 8) здійснювати інші роботи, що можуть негативно вплинути на водність річки і якість води в ній.

До комплексу заходів щодо збереження та охорони малих річок від забруднення належать:

- створення спеціалізованих служб по догляду за водоймами, гідротехнічними спорудами та підтриманню їх у належному стані;
- впровадження ґрунтозахисної системи землеробства;
- здійснення агротехнічних та агролісомеліоративних протиерозійних заходів, створення організованого відводу поверхневого стоку;
- впровадження водозберігаючих технологій [7].

Для попередження забруднення річки, знищення флори та фауни, а також для створення сприятливих умов її існування, з обох берегів річища від витoku до гирла на території долини створюються прибережні захисні смуги (ПЗС) та

водоохоронні зони (ВЗ). Ці ділянки є природоохоронними територіями, на яких здійснюється обмежена господарська діяльність і чітко регламентується ВКУ.

Основним завданням ВЗ та ПЗС є попередження забруднення, замулення річок та створення природного біофільтра. Вони забезпечують збереження біорізноманіття та природного стану заплавлених ландшафтів. Водоохоронні зони і прибережні захисні смуги є природоохоронними територіями, межі яких закріплюються спеціальними знаками [8].

Під час розробки заходів, спрямованих на оздоровлення та відновлення річок, необхідно враховувати, що центральним питанням цієї роботи є раціональне природокористування, яке включає виділення природних комплексів-територій та об'єктів природно-заповідного фонду.

Таким чином, важливим напрямом у вирішенні проблеми забруднення малих річок має бути раціональне використання і охорона водних ресурсів. Створення водоохоронних зон та прибережних захисних смуг, на території яких обмежується господарська діяльність, є ефективним заходом захисту річок від замулення, забруднення та запобігання їх деградації.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Відбір та пробопідготовка води

Відбір проб води та пробопідготовка є важливий етап під час проведення досліджень стану поверхневих вод.

Похибки, що виникають внаслідок неправильного відбору проби, надалі виправити не можна. Умовно води, що підлягають аналізу, можна розділити на наступні типи: підземні (ключові і колодязні), поверхневі (ручні, озерні, болотні, морські), стічні (побутові, атмосферні, промислові). Всі вони розрізняються як за кількістю та природи домішок, так і по своєму використанню. Тому умови їх відбору проб вельми різноманітні і регламентуються відповідними державними та міжнародними стандартами.

Існують загальні положення до відбору проб:

Відбір проб проводять для:

- дослідження якості води для прийняття коригувальних заходів при виявленні змін короткочасного характеру;
- дослідження якості води для встановлення програми досліджень або виявлення змін довгострокового характеру;
- визначення складу і властивостей води за показниками, регламентованим в нормативних документах;
- ідентифікації джерел забруднення водного об'єкта [8].

Об'єм взятої проби повинен відповідати встановленим в нормативних документах на метод визначення конкретного показника з урахуванням кількості визначених показників і можливості проведення повторного дослідження. При цьому для отримання однієї проби, що відбиває склад і властивості води в даній точці відбору, допускається неодноразово відбирати воду в цій точці відбору за максимально короткий період часу [3].

Відбір проб з річок та струмків: усереднену пробу води, зазвичай беруть в місцях де найбільш сильна течія. Проби відбираються під поверхнею води,

краще у верхній третині загальної глибини (зазвичай не менше 20 - 30 см під поверхнею) [3].

При відборі проб води вживають посуд з безбарвного хімічно стійкого скла або поліетилену марок, дозволених для контакту з питною водою. Посуд повинен бути ретельно вимитим. Для цієї мети застосовують синтетичні миючі засоби, хлоридну кислоту, а скляний посуд, крім того, обробляють хромовою сумішшю, водяною парою. Після обробки посуд для повного видалення реактивів багаторазово споліскують водопровідною, потім дистильованою водою. Перед відбором проби посуд кілька разів обполіскують досліджуваною водою. Бажано використовувати ретельно вимиті скляні або поліетиленові пробки, коркові або гумові пробки попередньо кип'ячені в дистильованій воді або обгорнуті поліетиленовою плівкою [1].

Крім того необхідною умовою відбору та зберігання проб води є їх консервація, що має на меті збереження компонентів, визначених у воді, і її властивостей в тому стані, в якому вони знаходились в момент взяття проби.

Ряд визначень необхідно виконувати на місці відбору проби або фіксувати присутні у воді сполуки, так як вони можуть змінитися при значному розриві в часі між взяттям і аналізом проби, при неможливості досліджувати воду відразу, були встановлені, для відповідних показників, терміни їх консервування [2].

Для визначення фосфатів, нітратів, хлоридів, флуоридів, сульфатів, значення рН тощо, використовують прозору скляну чи пластикову тару. Тару і пробки перед заповненням споліскують водою, що відбирається, не менше трьох разів. Перед кінцевим заповненням бажано пропустити через ємність кілька об'ємів води, що відбирається [4]. Проби води для визначення флуоридів допускається зберігати місяць.

2.2 Потенціометричне визначення йонів F^- , Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- - йонів та окисно-відновного потенціалу (ОВП).

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на залежності електрорушійної сили електрохімічної (потенціометричної) комірки від активності (концентрації) речовини у досліджуваному розчині.

У найпростішому випадку потенціометрична комірка це гальванічний елемент, який складається із двох електродів, які занурені в один і той же розчин або два різних за складом речовин [1].

Визначення Cl^- , F^- , NO_3^- , NH_4^+ - йонів проводяться на йономірах з відповідними йонселективними електродами. Попередньо здійснюють калібрування приладів за стандартним розчинами із відомою концентрацією з урахуванням, що:

$$pX = - \lg C_M(X),$$

$$C(X) = C_M(X) \times M(X), \text{ мг/л.}$$

Флуоридний електрод має форму циліндра і відноситься до твердоконтактних електродів із полікристалічною йонселективною мембраною на основі LaF_3 .

Стандартні розчини для визначення флуоридів готували із NaF 2,112 г якого розчинили у 0,5 літра дистильованої води. Концентрація в одержаному розчині становила 0,1 моль/л. Робочі розчини з вмістом флуоридів $10^{-2} - 10^{-5}$ моль/л, готували розведенням основного дистильованою водою.

Стандартні розчини для визначення хлоридів, амоній-йону та нітратів із концентрацією речовини 0,1 моль/л готували із висушених кристалічних $NaCl$, NH_4Cl та KNO_3 (чда) відповідно. Робочі розчини з вмістом хлоридів, нітратів та амоній-йону $10^{-2} - 10^{-5}$ моль/л, послідовним розведенням основних розчинів дистильованою водою.

Значення окисно-відновного потенціалу природних вод (ОВП, Eh) вимірювали в мілівольтах із застосуванням серійного лабораторного платинового редокс-електроду (датчика) із внутрішнім аргентум-хлоридним електродом порівняння.

В природній воді та водних системах значення окисно-відновного потенціалу E_h може коливатися у діапазоні від -400 до $+700$ мВ.

Такі зміни ОВП визначаються усією сукупністю процесів окиснення та відновлення, що протікають у водному середовищі. В умовах рівноваги значення ОВП певним чином характеризує водне середовище, і його величина дає можливість формулювати деякі загальні висновки про склад води.

В залежності від значення ОВП розрізняють декілька основних ситуацій, що зустрічаються у природних водах:

1. Окисна. Характеризується значеннями $E_h > 100 \div 150$ мВ, присутністю у воді вільного кисню, а також цілого ряду елементів у вищому (високому) ступені окиснення (Fe^{+3} , Mo^{+6} , As^{+5} , V^{+5} , U^{+6} , Sn^{+4} , Cu^{+2} , Pb^{+4}). Ця ситуація найчастіше зустрічається у поверхневих водах.

2. Перехідна окисно-відновна. Визначається величинами E_h від 0 до $+100$ мВ, нестійким геохімічним режимом і змінним вмістом дигідроген сульфід (H_2S) та кисню (O_2). За цих умов протікають як слабке окиснення, так і слабке відновлення цілого ряду металів;

3. Відновна. Характеризується значеннями $E_h < 0$. Типова для підземних вод, де присутні метали у низьких ступенях окиснення (Fe^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{+4} , V^{+4} , U^{+4}), а також дигідроген сульфід H_2S .

Окисно-відновний потенціал залежить від температури та пов'язаний з рН. В деяких галузях застосування (наприклад, при попередній обробці води для басейнів) ОВП є одним із основних параметрів контролю якості води. Зокрема тому, що дозволяє оцінити ефективність знезараження води.

2.3 Визначення перманганатної окиснюваності природних вод (хімічне споживання кисню, ХСК)

Окиснюваність визначається концентрацією відновників, що містяться у воді, які можна окислити тим чи іншим окисником. Як окисники найчастіше використовують хромати і перманганати лужних металів. Вибір окисника визначається об'єктом аналізу. Вибирати дуже сильний окисник, яким є,

наприклад, калій біхромат, слід тільки в тих випадках, коли в водах містяться важкоокисні сполуки. Використання калій біхромату передбачає виконання дуже жорстких вимог до чистоти хімічного посуду, так як від цього залежить точність визначення [1].

Окиснюваність прийнято виражати в міліграмах атомарного кисню на літр води, мгО/л. У зв'язку з цим окиснюваність ще називають хімічним споживанням кисню (ХСК). Існують нормативи ХСК для різних вод. Для водойм господарсько-питного водокористування норма ХСК до 5 мгО/л.

Розрізняють біхроматну та перманганатну окиснюваність. Для визначення ХСК використовувався метод перманганатного окиснення. Суть методу полягає у окисненні речовин калій перманганатом у кислому середовищі [6].

Для аналізу в конічну колбу відібрали 50 мл досліджуваної води, додали 5 мл H_2SO_4 розведеної у співвідношенні (1:3) і 10 мл 0,01н KMnO_4 , Суміш кип'ятили точно 10 хвилин, використовуючи спеціальне обладнання для визначення ХСК, що містить зворотний водяний холодильник.

Після кип'ятіння до гарячого розчину додавали 10 мл 0,01н оксалатної кислоти. Гарячу суміш відтитрували 0,01 н KMnO_4 до появи рожевого забарвлення. Величину перманганатної окиснюваності розрахувати за формулою:

$$\text{ПО} = \frac{(A - B) \times k \times C_{\text{E}(\text{KMnO}_4)} \times E_{\text{m}(\text{O})} \times 1000}{V},$$

Де: А і В – об'єми розчину калій перманганату, витрачені на титрування досліджуваної та холостої проб, мл;

k – коригуючий коефіцієнт до розчину калій перманганату;

$C_{\text{E}(\text{KMnO}_4)}$ – еквівалентна концентрація калій перманганату, моль/л;

$E_{\text{m}(\text{O})}$ – молярна маса еквіваленту кисню (8 г/моль);

V – об'єм проби для аналізу, мл.

2.4 Визначення вмісту розчинних ортофосфатів методом фотоколориметрії

Визначення ортофосфатів базується на реакції з молібдатом амонію у кислому середовищі. Жовта фосформолібдатна гетерополікіслота, що утворюється при цьому, під дією відновників (аскорбінова кислота, станум(II) хлорид) перетворюється на інтенсивно забарвлену сполуку синього кольору.

Реактиви:

1. Сульфатна кислота, розведена (у 900мл H_2O дист. обережно вливають 140 мл концентрованої сірчаної кислоти).
2. Молібдат амонію. Розчиняють 3г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (г.д.а.) в 100 мл H_2O дист.
3. Антимонілтартрат калію, розчин. Розчиняють 0,345г $KSbH_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ в 500мл дистильованої води.
4. Аскорбінова кислота, розчин. Розчиняють 2,16 г аскорбінової кислоти в 100 мл дистильованої води.
5. Змішаний реактив. Змішують 125 мл розведеної сірчаної кислоти, 50 мл розчину молібдату амонію, 50 мл аскорбінової кислоти, 25 мл розчину антимонілтартрату калію та 10 мл 10% розчину сульфанілової кислоти.
6. Стандартний розчин , (1 mg/l as PO_4^{3-}) [42].

Хід визначення. До 50 мл проби, розведеної в 20 разів, додають 2 мл розмішаного реактиву, 0,5 мл аскорбінової кислоти і нагрівають 15 хв. Фотометрують проби відносно дистильованої води з додаванням всіх реактивів, передбачених методикою. Концентрацію фосфатів визначають за калібрувальним графіком.

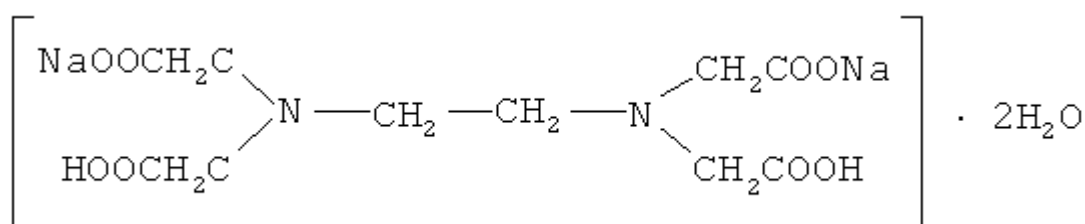
Калібрувальний графік. З стандартного розчину готують ряд робочих розчинів заданої концентрації 0,1-0,2-0,4-1,2-2,0 мг/л. Розчини фотометрують, додаючи до них по 2 мл змішаного реактиву та 0,5 мл аскорбінової кислоти, при світлофільтрі нефелометру з довжиною хвилі 882 нм, але по відношенню до дистильованої води з додаванням змішаного реактиву та аскорбінової кислоти.

Калібрувальний графік будують в координатах “оптична густина – вміст фосфатів” (додатки А-Ц)[16].

2.5 Визначення загальної твердості води

До важливих параметрів, які дають змогу оцінити загальні властивості води, відносять твердість, тобто сукупність її властивостей, пов'язаних з наявністю в ній розчинних сполук магнію, кальцію. Вода для використання має бути стабільною, тобто такою, з якої не виділяється і в якій не розчиняється CaCO_3 . Ця характеристика води пов'язана із властивостями CO_2 : якщо кількість цього оксиду надмірна, то у воді активно відбувається корозія металевих ємкостей і обладнання, якщо менше, ніж потрібно, то з води випадає CaCO_3 , який утворює накип. Тверда вода непридатна для промислових і господарських потреб. Дуже тверда вода має неприємний смак [5].

Даний метод аналізу базується на реакції утворення міцних комплексних сполук. В аналітичній практиці застосовується розчинна сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти комплексон III (трилон Б).



Трилон Б вступає в реакцію комплексоутворення з катіонами багатьох металів: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Комплекс утворюється в результаті заміщення катіоном металу атомів гідрогену карбоксильних груп та з атомами нітрогену.

Точку еквівалентності в комплексометрії визначають за допомогою металоіндикаторів, органічних сполук, які утворюють маломіцні забарвлені комплексні сполуки з катіонами. З розчином трилону Б відбувається їх

зв'язування при цьому досліджувальний розчин набуває кольору, що і засвідчує про закінчення реакції [1].

Загальна твердість води характеризується вмістом йонів кальцію та магнію. В конічну колбу на 100 мл відмірювали 50 мл досліджуваної води, додавали 5 мл аміачного буферного розчину, декілька крапель індикатора еріохрому чорного і повільно титрували розчином трилону Б при інтенсивному перемішуванні до зміни забарвлення від винно-червоного до синього. Загальну твердість обчислюють за формулою:

$$C_{\text{заг}} = C_{\text{трилону Б}} \times V_1 \times 1000 / V_2$$

2.6 Фотоколориметричне визначення нітрит-іонів

Метод заснований на здатності нітрит-йонів утворювати інтенсивно забарвлені діазосполуки з первинними ароматичними амінами. При визначенні використовується реакція з сульфаніловою кислотою (p-амінобензенсульфо кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$) та α -нафтиламином (їх суміш є реактивом Грісса (Рис. 2.6.1.)) з утворенням рожевого забарвлення, інтенсивність якого пропорційна вмісту нітритів у воді.

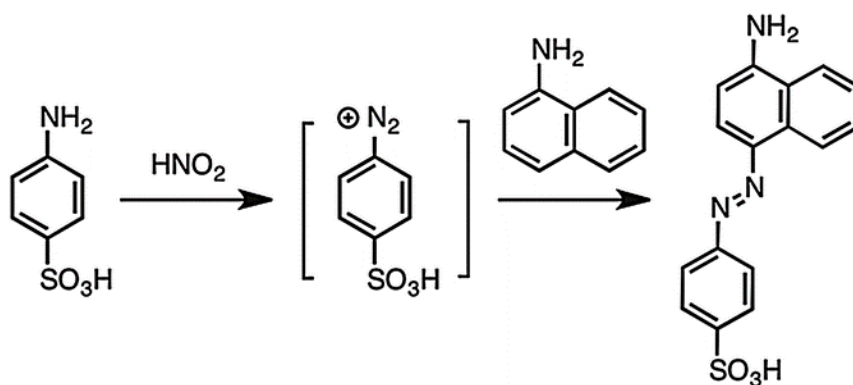


Рис. 2.6.1.Реактив Грісса

Для приготування реактиву Грісса розчиняють 0,1 г α -нафтиламіну 100 мл дистильованої води при кип'ятінні протягом 15 хвилин, охолодивши, додають 5 мл льодяної оцтової кислоти і 100 мл 1% сульфанілової кислоти [9].

У колбу поміщають 50 мл досліджуваної чи знебарвленої, чи попередньо розбавленої води так, щоб у ній містилося не більше 15 мкг NO_2^- ; додають 5 мл 10% реактиву Грісса і збовтують. Забарвлення з'являється через 40 хв. і

зберігається незмінним протягом 3 год. Через 40 хв. розчини фотометрують за зеленим світлофільтром ($\lambda=530$ нм) відносно дистильованої води з додаванням реактиву Грісса.

Вміст нітритів знаходять за калібрувальним графіком.

Калібрувальний графік. В ряд мірних колб ємністю 50 мл вносять робочий стандартний розчин нами були взяті такі кількості 0,2, 1, 5, 10, 15 мл, що відповідає вмісту 0,2, 1, 5, 10, 15 мкг NO_2^- . Проводять аналіз. Будують калібрувальний графік у координатах оптична густина (А) – вміст нітритів (мг/л).

2.7 Турбідиметричне визначення сульфатів

Метод заснований на визначенні сульфат-йонів у вигляді сульфату барію в кислому середовищі за допомогою гліколевого реагенту. Етиленгліколь при осаджуванні сульфату барію відіграє стабілізуючу роль.

Реактиви:

1. Гліколевий реагент. Реактив А: змішують один об'єм 5% водного розчину BaCl_2 з трьома об'ємами етиленгліколю та трьома об'ємами 96% етанолу. Величину рН регулюють хлоридною кислотою (1:1) в межах 2,5-2,8 і залишають розчин на 2 доби.

2. Реактив В: готують як і реактив А, але замість розчину BaCl_2 додають дистильовану воду.

3. Стандартний розчин для визначення концентрації сульфатів готують, розчиняючи в колбі на 1 літр 0,9071г безводного сульфату калію і доводять об'єм дистильованої води до мітки. У 1мл міститься 0,5мг сульфатів. Робочий розчин отримують розведенням основного в 10 разів. В 1мл міститься 0,05мг сульфатів.

Хід визначення.

До 5мл води, що досліджується, додають 1-2 краплі HCl (1:1) та 5мл реактиву А, ретельно перемішують. Після 30 хвилин експозиції фотометрують у кюветах з товщиною оптичного шару 2см при довжині хвилі 364 нм по

відношенню до досліджуваної води з додаванням реактиву В. Концентрацію сульфатів (мг/л) знаходять за калібрувальним графіком.

Калібрувальний графік. Розводячи певним чином стандартний розчин з заданою концентрацією: 0,2 – 0,8 – 1,4 – 2 мг/г сульфатів. З кожного розчину відбирають по 5 мл в колориметричні пробірки на 10 мл, додають 1-2 краплі НСІ (1:1) та 5 мл реактиву А, ретельно перемішують і фотометрують як пробу, але по відношенню дистильованої води, в яку додають реактив В. Калібрувальний графік будують в координатах “оптична густина – концентрація сульфатів (мг/л)” (додатки А-Ц)[20].

2.8 Атомно-абсорбційне визначення металів

Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) основана на поглинанні випромінювання оптичного діапазону не збудженими вільними атомами. У ААС необхідна попередня атомізація проби, при цьому аналітичний сигнал формують не збуджені атоми. Величина оптичної густини атомної пари (А) у відповідності до основного закону світлопоглинання прямо пропорційна концентрації поглинаючих частинок ($c_{ат}$) – атомів певного елемента у атомізаторі:

$$A = k_{ат}lc_{ат},$$

де $k_{ат}$ – коефіцієнт поглинання світла вільними атомами; l – довжина оптичного шляху.

За незмінних умов атомізації і заданому режимі роботи приладу концентрація атомів в атомізаторі $c_{ат}$ прямо пропорційна концентрації визначуваного елемента у пробі (c). Таким чином можна записати: $A = klc$,

Джерелом резонансного випромінювання є лампи з порожнистим катодом. Що виготовлений з матеріалу, який містить досліджуваний елемент. Лампа заповнена інертним газом. Атомізація речовини досягається у полум'ї з температурою 2000-3000°C. В спектроскопії використовують полум'я горючих газів у суміші з додаванням окисників: повітря-ацителен або нітроген (I) оксид [3].

Атомно-абсорбційний аналіз дозволяє досліджувати вміст елементів у широкому діапазоні концентрацій. Даний метод є дуже чутливим і високо селективним.

Для обробки результатів використані наступні програми: MS Excel 2010 (для обчислень) та OriginPro 2016 (для побудови калібрувальних графіків та їх лінійної апроксимації).

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Озеро Витязь, знаходиться у південній частині міста Суми (район вул. Криничної) безпосередньо в долині річки Псел і, ймовірно, є частиною його старого русла. Його назва асоційована із однойменною назвою бази відпочинку, що знаходиться на березі озера. Водойма зорієнтована з півночі на південь (рис.1), його протяжність становить біля 450 м, а найбільша ширина – до 120 м. Середня глибина – біля 2-х метрів.

Озеро знаходиться в оточенні під'їзних автомобільних доріг і зі сходу безпосередньо межує із господарською інфраструктурою приватного сектору міста Суми.



Рис. 3.1. Озеро Витязь на карті міста.

Незважаючи на невеликі розміри водойми, на березі озера знаходиться декілька стаціонарних баз для відпочинку вихідного дня. З урахуванням цього ми передбачаємо погіршення якості води озера через надмірний антропогенний вплив. Саме з метою визначення рекреаційної придатності цього водного об'єкту нами і був здійснений комплекс гідрохімічних досліджень поверхневих вод озера.

Результати гідрохімічного аналізу з визначення катіон-аніонного складу, ХСК, рН і загальної твердості води наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Гідрохімічні показники якості поверхневих вод о. Витязь

| № з/п | Гідрохімічні характеристики (показники якості води) | Одиниці виміру | ГДК/норма | Результати вимірювань (2020 р.) | | |
|-------------------------------|---|----------------|-----------|---------------------------------|-------|-------|
| | | | | весна | літо | осінь |
| 1. | Температура | °С | | 18 | 24 | 14 |
| 2. | рН | | 6,5÷8,5 | 7,26 | 8,24 | 7,65 |
| Мінералізація та головні йони | | | | | | |
| 3. | Загальна твердість | ммоль/л | 10 | 6,8 | 6,1 | 6,3 |
| 4. | Сульфати | мг/л | 500 | 70,0 | 84,36 | 85,6 |
| 5. | Хлориди | мг/л | 350 | 16,6 | 18,7 | 41,8 |
| 6. | Флуориди | мг/л | 1,5 | 0,57 | 0,27 | - |
| Біогенні компоненти | | | | | | |
| 7. | Амоній | мг/л | 2,6 | - | - | 0,16 |
| 8. | Нітрати | мг/л | 45 | 0,4 | 0,6 | 7,2 |
| 9. | Нітрити | мг/л | 3,3 | 0,03 | 0,02 | 0,03 |
| 10. | Фосфати | мг/л | 3,5 | 1,7 | 1,2 | 0,4 |
| 11. | Ферум загальний | мг/л | 0,3 | 0,34 | 0,28 | - |
| Органічні речовини | | | | | | |
| 12. | Перманганатна (загальна) окиснюваність, ХСК | мгО/л | 5,0 | 9,45 | 7,88 | 6,56 |
| 13 | Розчинений кисень | мгО/л | 4,0 | 6,03 | 7,95 | 7,84 |

Загальна твердість води становить 6,1-6,8 ммоль/л, що характеризує поверхневі води озера як середньої твердості.

Значення ХСК знаходяться в межах 6,56-9,45 мгО/л і суттєво перевищує ГДК (5,0 мгО/л). На нашу думку, це є наслідком забруднення води побутовими стоками з високим вмістом органічних речовин. Концентрація біогенних йонів (NO_2^- , NO_3^-) у досліджуваних зразках має значення менші за ГДК, вміст сполук феруму ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) також дещо перевищує санітарно-гігієнічну норму. На рисунку 1 наведена діаграма екологічного стану озера Витязь, яка ілюструє відношення експериментально визначених значень окремих показників до їх ГДК. Внутрішнє коло (екологічний оптимум) обмежене значеннями гранично допустимих концентрацій для кожного окремого показника якості води.

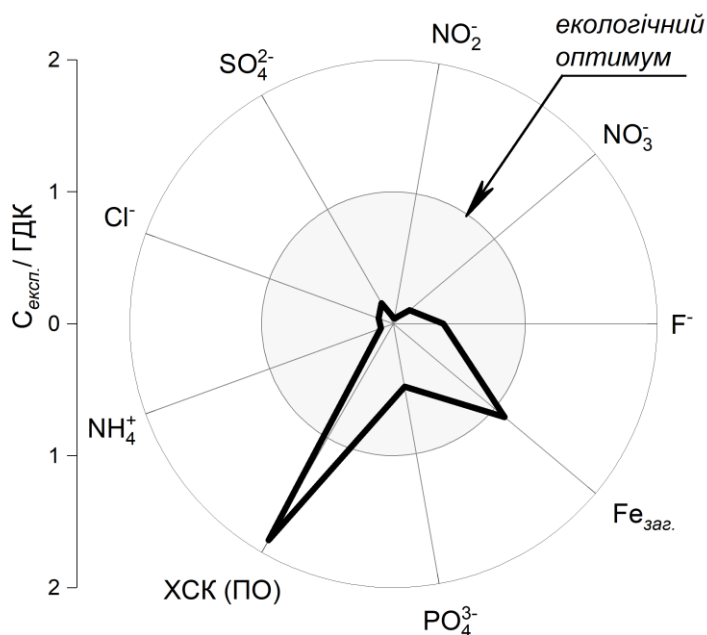


Рисунок 3.2. Діаграма екологічного стану озера Витязь (2020 рік)

Важкі метали. До важких металів в переважній більшості відносять: РЬ, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sn, Bi, Hg.

Важкі метали при надмірному попаданні в об'єкти навколишнього середовища поводяться як токсиканти і екотоксиканти. При цьому до токсикантів відносяться елементи і сполуки, які надають шкідливий вплив на окремий організм або групу організмів, а екотоксикантами є елементи або сполуки, негативним чином впливають не тільки на окремі організми, а й на

екосистему в цілому. Фахівцями з охорони навколишнього середовища серед металів-токсикантів виділена пріоритетна група. У неї входять кадмій, купрум, арсен, нікель, меркурій, п्लюмбум, цинк і хром як найбільш небезпечні для здоров'я людини і тварин. З них меркурій, п्लюмбум і кадмій найбільш токсичні. Надходження важких металів у навколишнє середовище пов'язане з активною діяльністю людини [25].

Шляхами надходження токсикантів у водойми виступають атмосферне перенесення і опади; поверхневі дифузні змиви з водозбірної площі; ґрунтові води; скидання промислових та комунально-побутових стоків безпосередньо у водні об'єкти. Кожен із цих шляхів робить свій внесок у формування загального токсикогенного стоку у водойми.

Скидання стоків із підприємств може відбуватися через відстійники та очисні споруди, у багатьох випадках відносно чисті технологічні води скидаються безпосередньо у водні об'єкти.

Плюмбум є природним компонентом таких природних середовищ, як ґрунт, атмосферне повітря, вода. В результаті природної емісії в атмосферу щорічно надходить в середньому 27 тисяч тонн цього металу, однак все-таки більша його частина надходить в навколишнє середовище в результаті діяльності людини, тобто з антропогенних джерел

Основними шляхами надходження Pb в організм людини є пероральний (з водою і продуктами харчування), інгаляційний, а також надходження через шкіру. Всмоктування плюмбуму в шлунково-кишковому тракті у дорослих становить від 15% надійшов з їжею, а у дітей і вагітних жінок його абсорбція може досягати 50%. Яким би шляхом він не надходив в організм, головним чином акумулюється в кістках. Його вплив і на сьогоднішній день залишається серйозною проблемою, особливо для дітей [25].

У річкових водах Плюмбум перебуває у розчиненому і нерозчиненому станах, і його концентрація коливається від десятих часток до одиниць мікрограмів на 1 л. (ГДК Плюмбуму становить 0,03 мг/л.) [23]

Кобальт. У природні води сполуки кобальту попадають зі стічними водами металургійних, металообробних і хімічних заводів.

Сполуки кобальту в природних водах перебувають у розчиненому й звішеному стані, кількісне співвідношення між якими визначається хімічним складом води, температурою й значеннями рН. Розчинені форми представлені в основному комплексними сполуками. Сполуки двовалентного кобальту найбільш характерні для поверхневих вод. У присутності окисників можливе існування в помітних концентраціях тривалентного кобальту. Кобальт відноситься до числа біологічно активних елементів. Входячи до складу вітаміну В12, він досить активно впливає на надходження азотистих речовин, збільшення вмісту хлорофілу й аскорбінової кислоти, активізує біосинтез. Разом з тим підвищені концентрації сполук кобальту є токсичними [34].

Купрум – один з найважливіших мікроелементів. Фізіологічна активність зв'язана головним чином із включенням його до складу активних центрів окиснювально-відновних ферментів.

У природних водах найбільше часто зустрічаються сполуки Cu(II). Зі сполук Cu(I) найпоширеніші важкорозчинні у воді Cu_2O , Cu_2S , $CuCl$. Основним джерелом надходження купруму в природні води є стічні води підприємств хімічної, металургійної промисловості, шахтні води, альдегідні реагенти, використовувані для знищення водоростей. Може з'являтися в результаті корозії мідних трубопроводів й інших споруд. Гранично допустима концентрація купруму у воді водойм санітарно-побутового водокористування становить 0,1 мг/дм³ [23].

Цинк потрапляє у природні води в результаті природних процесів руйнування і розчинення гірських порід та мінералів, а також зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик і гальванічних цехів, виробництв пергаментного паперу, мінеральних фарб, віскозного волокна та ін. У воді існує головним чином в йонній формі або у формі його мінеральних і органічних комплексів. Іноді зустрічається в нерозчинних формах: у вигляді гідроксиду, карбонату, сульфїду та ін.

Цинк відноситься до числа активних мікроелементів, що впливають на ріст і нормальний розвиток організмів. У той же час багато сполук цинку токсичні, насамперед його сульфат і хлорид [29].

Нікол. Присутність ніколу в природних водах обумовлена складом порід, через які проходить вода: він виявляється в місцях родовищ сульфідних мідно-нікелевих руд і залізо-нікелевих руд. У воду потрапляє з ґрунтів і з рослинних та тваринних організмів при їх розпаді. Підвищений порівняно з іншими типами водоростей вміст нікелю виявлено в синьо-зелених водоростях. Сполуки нікелю у водні об'єкти надходять також із стічними водами цехів нікелювання, заводів синтетичного каучуку, нікелевих збагачувальних фабрик. Величезні викиди нікелю супроводжують спалювання викопного палива [26].

Його концентрація може знижуватися в результаті випадання в осад таких сполук, як ціаніди, сульфіди, карбонати або гідроксиди (при підвищенні значень рН), за рахунок споживання його водними організмами і процесів адсорбції. У поверхневих водах сполуки нікелю перебувають у розчиненому, нерозчиненому і колоїдному стані, кількісне співвідношення між якими залежить від складу води, температури і значень рН. Розчинені форми являють собою головним чином комплексні іони, найчастіше з амінокислотами, гуміновими та фульвокислотами, а також у вигляді міцного ціанідного комплексу.

Манган. У поверхневій воді манган поступає в результаті вилуговування залізомарганцевих руд та інших мінералів, що містять Mn. Значні кількості мангану надходять в процесі розкладання водних тваринних і рослинних організмів, особливо синьо-зелених, діатомових водоростей і вищих водних рослин. Його сполуки виносяться у водойми зі стічними водами марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості і з шахтними водами.

Зниження концентрації йонів мангану в природних водах відбувається в результаті окислення Mn(II) до MnO₂ та інших високовалентних оксидів, що випадають в осад. Концентрація марганцю у поверхневих водах схильна до сезонних коливань.

Факторами, що визначають зміни концентрацій цієї речовини, є співвідношення між поверхневим і підземним стоком, інтенсивність споживання його при фотосинтезі, розкладання фітопланктону, мікроорганізмів і вищої водної рослинності, а також процеси осадження його на дно водних об'єктів [12].

Його роль у житті вищих рослин і водоростей водойм досить велика. Він сприяє утилізації CO₂ рослинами, чим підвищує інтенсивність фотосинтезу, бере участь у процесах відновлення нітратів і асиміляції азоту рослинами.

Ферум. Головними джерелами сполук феруму в поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання гірських порід, що супроводжуються їх механічним руйнуванням і розчиненням.

Його вміст в поверхневих водах суші складає десяті частки міліграма, поблизу боліт – одиниці міліграмів. Підвищений вміст феруму спостерігається в болотних водах, у яких воно перебуває у вигляді комплексів із солями гумінових кислот – гуматів. Будучи біологічно активним елементом, в певній мірі впливає на інтенсивність розвитку фітопланктону та якісний склад мікрофлори у водоймі. Концентрація заліза схильна до помітних сезонних коливань. Зазвичай у водоймах з високою біологічною продуктивністю в період літньої і зимової стагнації помітне збільшення концентрації в придонних шарах води [12].

Нами в о. Витязь було визначено вміст Ni, Pl, Cu, Zn влітку. За даними атомно-абсорбційної спектрофотометрії встановлено, що вміст важких металів у досліджуваному об'єкті знаходиться в межах екологічної норми. Але вміст Zn дещо перевищує ГДК. Концентрації інших металів у досліджуваних об'єктах знаходяться в межах норми (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Вміст визначуваних важких металів у воді озера Витязь

| Хімічний елемент | Ni | Pb | Cu | Zn |
|------------------|------|-------|-------|-------|
| ГДК, мг/мл | 0,1 | 0,03 | 1,0 | 0,1 |
| Вміст, мг/мл | <0,1 | 0,020 | 0,015 | 0,129 |

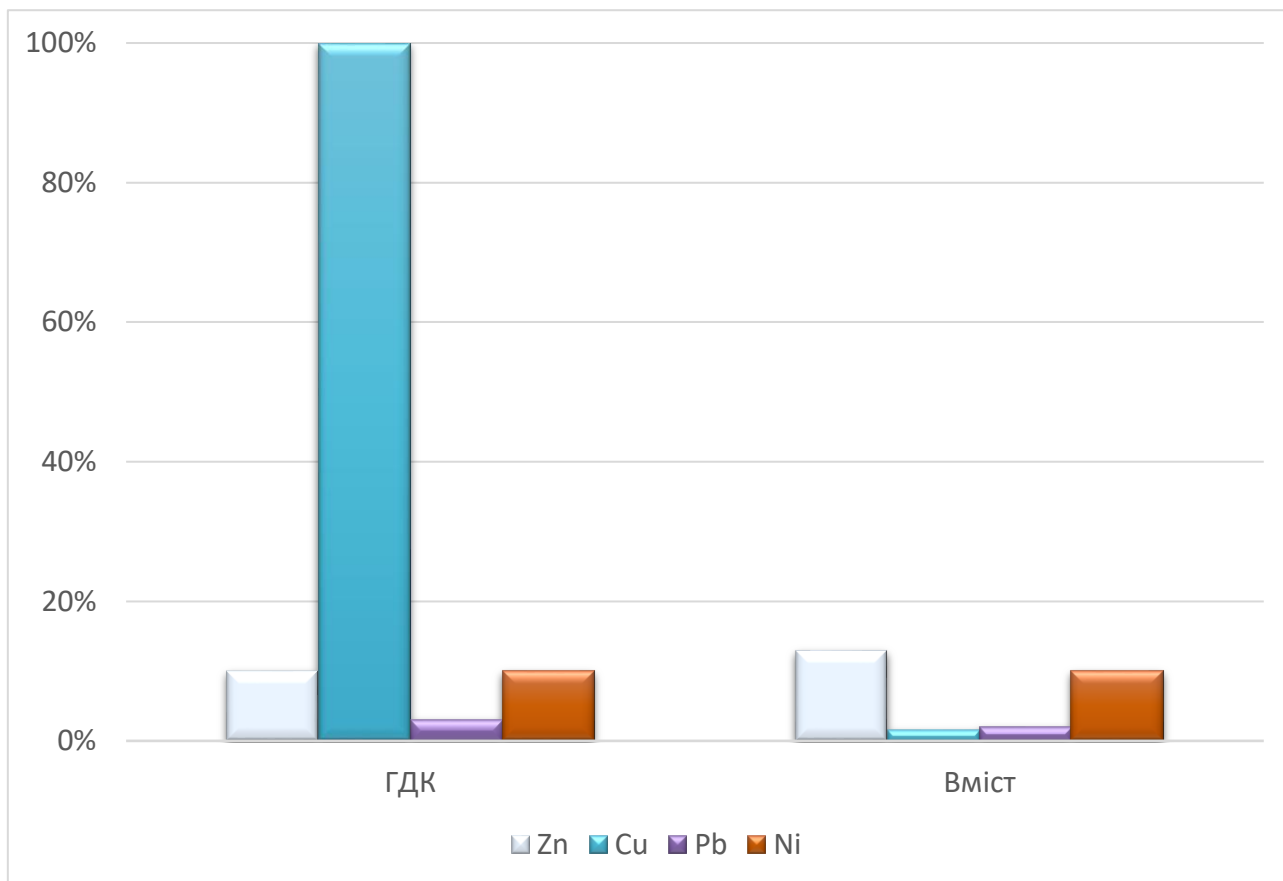


Рис. 3.3. Діаграма вмісту важких металів у воді о. Витязь

Обговорення результатів експериментального дослідження.

1. Згідно отриманих експериментальних результатів загальні фізико-хімічні показники якості досліджуваної природної води відповідають санітарно-гігієнічним нормам. Зокрема, її можна віднести до групи нейтральних вод із середньою твердістю.

2. Висока кількість розчиненого кисню є характерною для природних вод і вказує на достатність процесів самоочищення, що є важливим моментом в умовах постійного антропогенного впливу на водні об'єкти. .

3. Перевищення норми хімічного споживання кисню водами озера Витязь свідчить про високий вміст відновників, що є наслідком значного антропогенного навантаження.

4. Вміст фосфатів (PO_4^{3-}), нітратів (NO_3^-), нітритів (NO_2^-), сульфатів (SO_4^{2-}), хлоридів (Cl^-), амоній-йонів (NH_4^+) загалом не перевищує ГДК.

5. Вміст сполук Цинку дещо вищий за ГДК, що є проявом надмірного техногенного навантаження на водний об'єкт.

6. Обстежена водойма - озеро Витязь за загальними вимогами до якості води відповідає нормам та може бути використана для господарсько-побутових та рекреаційних потреб.

7. На нашу думку, для підтримання стійкого екологічного стану озера потрібно:

- додаткове проведення біохімічних та бактеріологічних досліджень;
- дотримуватися прибережної водозахисної смуги навколо озера;
- провести в межах прибережних смуг заліснення та залуження;
- ліквідувати на водозбірних територіях озера сміттєзвалища та інші джерела забруднення поверхневого стоку;
- не допускати змиву забруднень в озеро.

ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу доступних інформаційних джерел встановлено, що хімічний склад поверхневих природних вод озера Витязь формується під дією як природних, так і антропогенних факторів. Якість води в озері в цілому визначається геологічними породами водоносного горизонту.

2. Експериментально встановлене перевищення норми хімічного споживання кисню водами озера Витязь, що є наслідком суттєвого антропогенного навантаження.

3. Визначений вміст Цинку дещо перевищує ГДК як прояв надмірного техногенного навантаження. Збільшення кількості катіонів Zn^{2+} спостерігається при потраплянні до водойм неочищених побутових стічних вод.

4. В цілому, досліджений водний об'єкт за вивченими показниками характеризується задовільною якістю природної води, що не обмежує її використання для господарсько-побутових та рекреаційних потреб. За даними результатів дослідження показники води поверхневого джерела знаходяться в межах норми, але за усіма параметрами. Зокрема, перевищує норму карбонатна твердість, залізо, кальцій восени. З підвищеним вмістом карбонатів і гідрокарбонатів гарно корелює значення показника рН цієї води, що свідчить про слабколужне середовище. Причиною підвищеного вмісту заліза може бути відносно висока корозійна активність води. Значні кількості кальцію надходять зі стічними водами з сільськогосподарських угідь, особливо при застосуванні мінеральних добрив, що містять кальцій.

5. Вміст хлоридів в озерній воді низький. Таким чином, можна стверджувати, що аніонна складова матриці цих вод представлена майже виключно гідрокарбонатами. Вміст флуоридів також низький. Хімічний склад мінеральної матриці озерної води різниться за рядом показників, що свідчить про їх живлення з різних водних горизонтів.

6. Перевищення норми вмісту ряду вищевказаних показників свідчить про необхідність проведення систематичного санітарного контролю та моніторингу поверхневих джерел живлення водою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Доповідь про стан навколишнього середовища в Сумській області у 2019 році. – м. Суми, 2020 р.
2. Функціонування державної системи моніторингу [Чинний від 2017-04-12]. Режим доступу: <https://menr.gov.ua/content/ekologichniy-monitoring-dovkillya.html>.
3. Федченко В.І. Водний і меліоративний фонди Сумської області / В.І. Федченко. – Суми, 2006. – 128 с.
4. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А.К. Запольський. – Київ: Вища школа, 2005. – 671 с.
5. Поліщук В.В. Малі річки України та їх охорона / В.В. Поліщук. – Київ: Знання, 1988. – 32 с.
6. Хімко Р.В. Досліджуємо малі річки (методичні вказівки) / Р.В. Хімко. – Київ: Інститут екології Національного екологічного центру України, 1997. – 68 с.
7. Зуб Л.М., Карпова Г.О. Малі річки України: характеристика, сучасний стан, шляхи збереження [Електронний ресурс] / Л.М. Зуб, Г.О. Карпова. – Режим доступу: http://uarivers.net/ukr_rvrs/rivers.htm.
8. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ YISO 6107-9:2004. – Київ: Держкомстандарт України, 2006. – 181 с.
9. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод / С.І. Сніжко. – Київ: Ніка-Центр, 2001. – 264 с.
10. Гриб Й.В., Клименко М.О., Сондак В.В., Волкова Л.А. Відновна гідроекологія порушених річкових та озерних екосистем (гідрохімія, гідробіологія, гідрологія, управління): в 2-х т. / Й.В. Гриб, М.О. Клименко, В.В. Сондак, Л.А. Волкова. – Рівне: Рівненський державний технічний університет, 1999. – Т. 2. – 198 с.
11. Зуб Л.М. Сучасний стан природних комплексів водоохоронних територій малих річок України та шляхи їх відновлення (на прикладі модельних річок

- різних природних зон) [Електронний ресурс] / Л.М. Зуб. – Режим доступу: http://uarivers.net/ukr_rvrs/small_rivers.htm.
12. Альохіна Т.М. Вміст важких металів у воді та донних відкладах річки Інгулець / Т.М. Альохіна // Гидробиологический журнал. – 2008. – № 3 (44). – С. 114-120.
 13. Новиков Ю.В., Ласточкина Н.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, Н.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
 14. Панченко С.М., Андрієнко Т.Л., Гаврись Г.Г. Екологічна мережа Новгород-Сіверського Полісся / С.М. Панченко, Т.Л. Андрієнко, Г.Г. Гаврись. – Суми: Університетська книга, 2003. – 92 с.
 15. Хімко Р.В., Мережко О.І., Бабко Р.В. Малі річки – дослідження, охорона, відновлення. / Р.В. Хімко, О.І. Мережко, Р.В. Бабко. – Київ: Інститут екології, 2003. – 380 с.
 16. Резников А.А., Муляковская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муляковская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра, 1970. – 427 с.
 17. Водний кодекс України зі змінами та доповненнями станом на 20 листопада 2004 року // Офіційне видання № 12/2004 року. – К.: Форум, 2004. – 87 с.
 18. ISO 5667-6:1999. Качество воды. Отбор проб. Ч. 6. Руководство по отбору проб из рек и водных потоков. – 1999.
 19. ISO 5667-12:1995. Качество воды. Отбор проб. Ч. 12. Руководство по отбору проб донных отложений. – 1995.
 20. КНД 211.1.4.020-95. Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в природних і стічних водах. – Київ, 1995.
 21. Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов / И.Б. Мизандронцев. – Новосибирск: Наука, 1990. – 176 с.
 22. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – С. 247-274.

23. Хімко Р.В. Методи відбору проб донних відкладень у поверхневих водоймах // Проблеми екології та екологічної освіти: Мат-ли VI Міжнар. наук.-практ. конф., Кривий Ріг, 8-10 грудня 2006 р., Криворізький держ. пед. ун-т. – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2007. – С. 116-118.
24. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды / Г. А. Теплая // Астраханский вестник экологического образования – 2013. № 1(23). С. 182-192.
25. Більченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз / М.М. Більченко. – Суми: Університетська книга, 2007. – 142 с.
26. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа / О.М. Петрухин. – М.: Химия, 1987. – 494 с.
27. Буланов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. / М.И. Буланов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
28. Мигдли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды / Мигдли Д., Торренс К.; пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 516 с.
29. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
30. ISO 10523:1994. Качество воды. Определение рН. – 1994.
31. КНД 211.1.4.023-95. Методика фотометричного визначення нітрит-іонів з реактивом Гріса в поверхневих та очищених стічних водах. – Київ, 1995.
32. Малі річки України: довідник / [А.В. Яцик, Л.Б. Бишовець, Є.О. Богатов та ін.]; за ред. А.В. Яцика. – К.: Урожай, 1991. – 296 с.
33. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В. Б Ильин Новосибирск: Наука. – 1991. – 150 с.