

УДК 556.388

Олексійчук Т.В., Соловей Т.В.

Мінеральні форми азоту у підземних водах басейну р. Прут в межах Чернівецької області

Тематика статті полягає у виявленні процесів та умов поширення мінеральних форм азоту в підземних водах басейну р. Прут у межах Чернівецької області під час теплого (травень) і холодного (грудень) сезонів 2009 року. Таким чином, дослідження підземних вод, а також їх якісних змін є необхідним, оскільки, територія Чернівецької області є урбанізованою. **Ключові слова:** підземні води, мінеральних сполуки азоту, міграція забруднень, гідрогеохімічні дослідження, гранично допустима величина.

Олексійчук Т.В., Соловей Т.В. Минеральные формы азота в подземных водах бассейна реки Прут в пределах Черновицкой области. Тематика статьи заключается в изучении процессов и условий распространения минеральных форм азота в подземных водах бассейна реки Прут в пределах Черновицкой области во время теплого (май) и холодного (декабрь) сезонов 2009 года. Таким образом, исследования подземных вод, а также их качественных изменений является необходимым, поскольку, территория Черновицкой области весьма урбанизированная. **Ключевые слова:** подземные воды, минеральные формы азота, миграция загрязнений, гидрогеохимические исследования, гранично-допустимая концентрация.

Oleksiychuk T.V., Solovej T.V. The mineral forms of nitrogen in underground water of the drainage basin of the river Prut within the limits of Chernovtsy Region. Determination of processes and also conditions concerning transformation the nitrogen and their mineral forms of underground water of the drainage basin of the river Prut within the limits of Chernovtsy Region during cold and warm seasons in 2009 is the article's object. Since, the territory of Chernovtsy Region is inhabited by urban population, therefore, exploration of underground water and theirs changes concerning quality is necessary. **Key words:** underground waters, mineral forms of the nitrogen, migration of pollution, exploration hydrologic, geologic, chemical, maximum permissible value.

Вступ. Підземні води, у порівнянні з поверхневими, в цілому краще захищені від забруднення, так як водоносний горизонт перекритий товщею гірських порід та шаром ґрунтів. Однак, якщо перекрита товща характеризується малою потужністю, або наявністю в ній водопроникних порід, то інфільтровані з поверхні забруднені води швидко проникнуть у водоносний горизонт. Це, як правило, характерно для долин річок, де спостерігаються незахищені водоносні горизонти та ці райони характеризуються густою заселеністю.

Попередній аналіз забрудненості підземних вод Чернівецької області за даними Дністровсько-Прутського управління водних ресурсів показав, що перевищення нормативів якості найчастіше характерне біогенним речовинам (переважно сполукам азоту). Причини перевищень нормативів концентрацій мінеральних сполук азоту можуть бути різними. В даному випадку, при розміщенні пунктів апробування в сільських населених пунктах, найчастіше такими причинами є відсутність каналізаційної мережі, неправильне складування натуральних добрив або ж наявність локального вогнища забруднення (обора, компостовідстійник, викопні ями для нагромадження побутових стоків тощо). Велика вірогідність нітратного забруднення вод спостерігається в районах інтенсивного використання добрив (особливо натуральних).

Тому, основною метою нашої роботи є визначення умов та характеру поширення мінеральних форм азоту в підземних водах басейну р. Прут у межах Чернівецької області під час теплого (травень) і холодного (грудень) сезонів 2009

року. Гідрохімічні дослідження проводилися в польових умовах при використанні портативних приладів фірми SLANDI з огляду на значну трансформаційну здатність вищезазначених сполук.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження якості підземних вод басейну річки Прут у межах Чернівецької області було обрано 70 криниць (рис. 1). Принцип вибору даних криниць полягав у якомога ширшому вивченні якості підземних вод на територіях зі сприятливим природними умовами щодо вертикальної міграції забруднень. Долина річки Прут істотно урбанізована. На цій території знаходиться низка об'єктів, діяльність яких може негативно впливати на стан підземних вод, зокрема на їх якість. Побутово-господарські забруднення на даній території є визначальними чинниками погіршення якості підземних і поверхневих вод. Гідрогеохімічним дослідженням передувало розпізнавання домінуючого профілю приватних господарств та ідентифікація потенційних вогнищ забруднень.

Азот у підземних водах виступає в органічній і мінеральній формах. Органічний азот представлений головним чином у вигляді гумусових сполук. Істотна роль у біохімічних процесах, які відбуваються у текучих підземних водах, належить мікроорганізмам. За їх участі протікають головні процеси окислення й відновлення сполук азоту (нітрифікація, денітрифікація, амоніфікація), а також поглинання й утилізація азоту рослинами. Двома найголовнішими чинниками, що регулюють трансформацію сполук азоту, є вміст кисню й органічної субстанції – вони впливають на формування окисно-відновних умов, а відповідно на послідовність перебігу процесів окислення та відновлення. Мінеральними формами азоту в підземних водах є: N_2 , $N-NH_4$, $N-NO_3$, $N-NO_2$ [3-4, 6].

До основних причин забруднення підземних вод сполуками азоту на території дослідження належать: інтенсивне застосування азотних добрив, неправильне збереження натуральних добрив (неізольовані гноєсховища), інтенсивна годівля тварин, неналежне складування побутово-господарських твердих і рідких відходів, нерегульоване водопровідно-каналізаційне господарство.

Під час двох турів апробування концентрація амонійного азоту була на подібному рівні. Середня концентрація в грудні становила $0,23 \text{ мг/дм}^3$, а в травні $0,27 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 2). Переважно максимум припадає на осінній період, що пов'язано з мінералізацією органічної матерії. Амонійний азот в підземних водах території дослідження коливається в основному межах нормативу. Гранично допустима концентрація (ГДК) для амонійного азоту становить $0,5 \text{ мг/дм}^3$ [2].

На вміст амонійного азоту (NH_4^+) у підземних водах впливає окисно-відновний потенціал (Eh). На території дослідження спостерігається тенденція – при зменшенні величини Eh зростає концентрація амонійного азоту (рис. 3). При Eh меншому 420 мВ, вміст амонію переважно був вищим, ніж $0,25 \text{ мг/дм}^3$.

Нітрити представляють собою проміжну ступінь в ланцюгу бактеріальних процесів окислення амонію до нітратів (процес нітрифікації відбувається тільки в аеробних умовах) і, навпаки, відновлення нітратів до азоту (процес денітрифікація – анаеробні умови) [1].

Іони нітриту досить широко поширені в підземних водах об'єкту дослідження, але переважно в невеликій кількості на рівні сотих міліграма на літр. У випадку більшого вмісту, зокрема при наявності інших форм азоту, їх можна трактувати як показники забруднення води. Концентрація NO_2^- в травні коливалася в межах території дослідження від $0,03-0,15 \text{ мг/дм}^3$, а в грудні

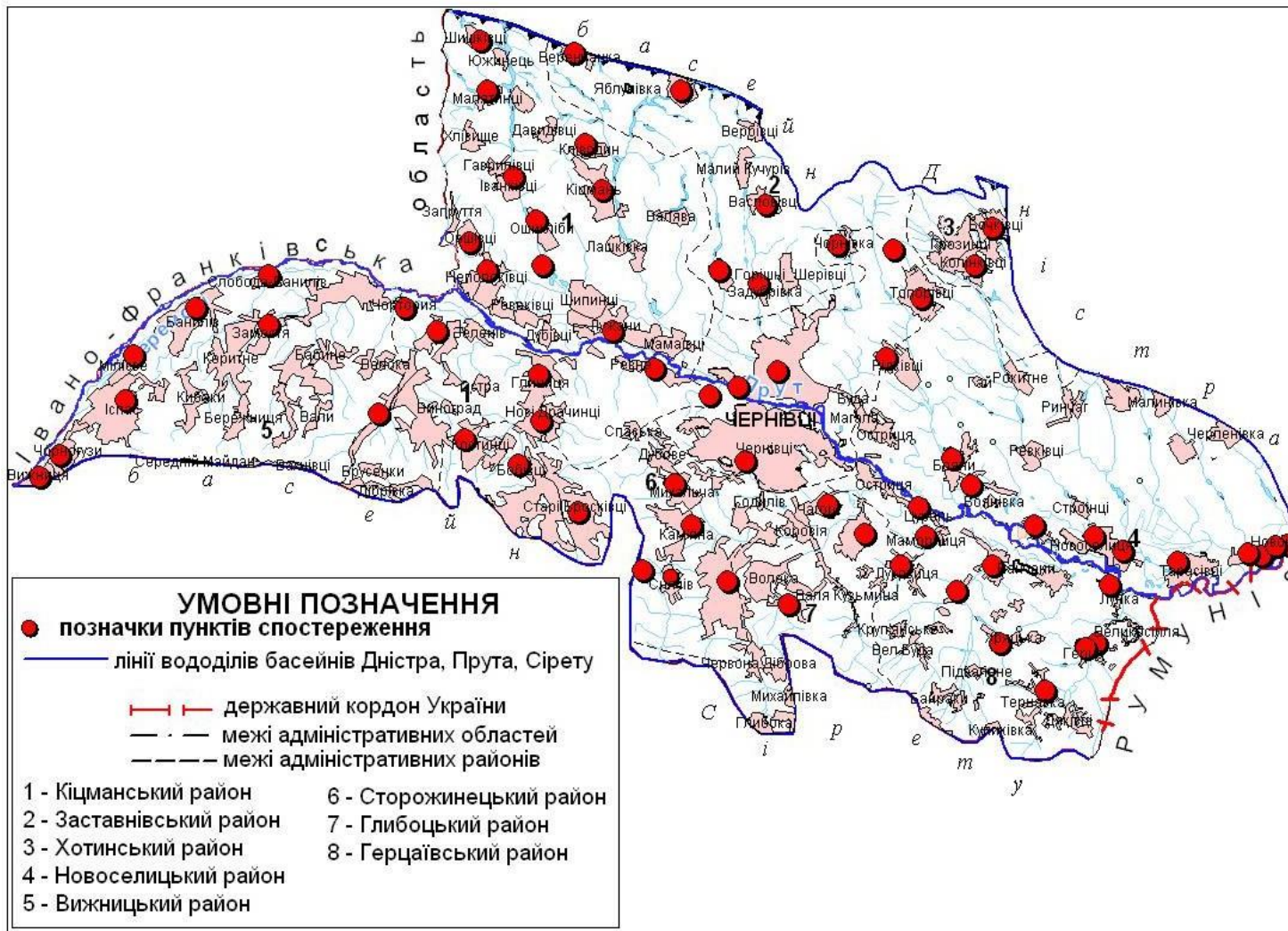


Рис. 1. Пункти апробування підземних вод басейну річки Прут у межах Чернівецької області.

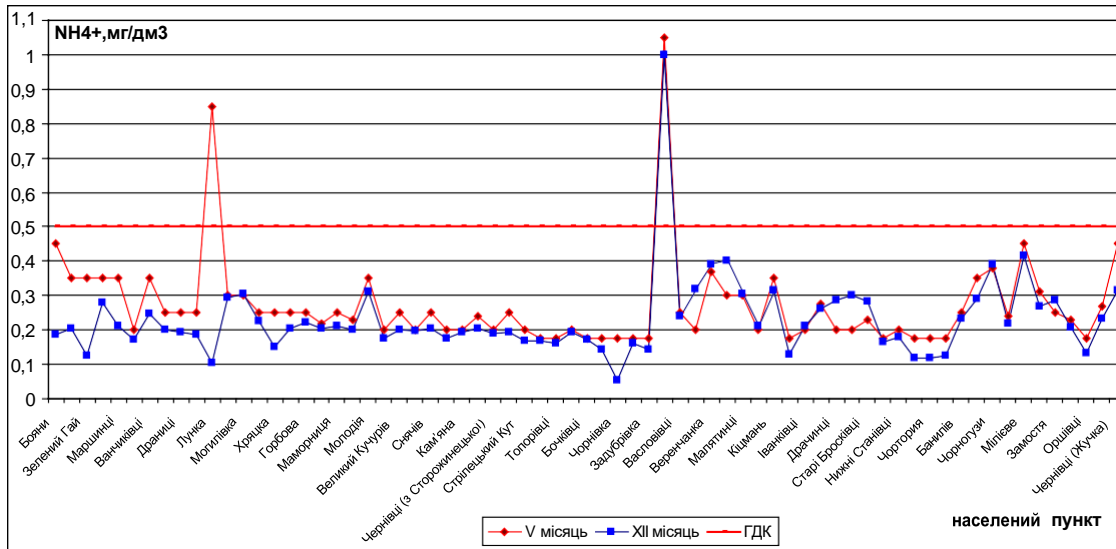


Рис. 2. Динаміка концентрацій амонійного азоту в підземних водах територій дослідження в теплий і холодний період року.

відповідно від 0,012 до 0,312 мг/дм³.

Часові закономірності змін концентрації нітритного азоту за теплий і холодний періоди року можна прослідкувати на рис. 4. У розрізі даних періодів нижчі концентрації нітритного азоту приурочені до холодного сезону. Максимальний вміст нітритного азоту у підземних водах найчастіше спостерігається у теплі місяці. Середні значення концентрації нітритного азоту в травні становить 0,06 мг/дм³, а в грудні – 0,05 мг/дм³. Гранично допустима концентрація для нітритного азоту становить 0,1 мг/дм³. Як видно рисунку 4, на території дослідження спостерігаються одинарні випадки перевищення ГДК нітритів.

Нітрати підземних вод не є найбільш токсичними серед форм азоту в підземних водах – більш токсичні NO₂⁻ і NH₄⁺. За ступенем токсичності форми азоту в підземних водах розміщуються наступним чином: NO₂⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻. Розподіл концентрацій нітратів в підземних водах має чітко виражену вертикальну зональність. Потрапляння нітратного азоту в підземні води відбувається внаслідок інфільтрації їх мас з поверхні. Тому максимум концентрацій нітратів приурочений до першого водоносного горизонту [3].

Концентрація нітратів у підземних водах території дослідження підлягала значним коливанням як в просторовому плані, так і посезонно та утримувалася на досить високому рівні. В теплий період року вміст нітратів був порівняно більшим з холодним. Середні значення концентрації нітратів у грудні становить 32,96 мг/дм³ (від 1,21 до 94,04 мг/дм³), а травні – 87,94 мг/дм³ (від 0,8 до 559,1 мг/дм³) – рис. 5. Закономірним є збільшення вмісту нітратів у підземних водах у теплий період року. Рештки азоту, що містяться в рослинному покриві, у вигляді органічних сполук підлягають гуміфікації – в такий спосіб поповнюється запас азоту в ґрунті. Органічні сполуки, що знаходяться в ґрунті, підлягають процесам окислення. Азот, який входить до їх складу, мінералізується до амонійного азоту, а останній сорбується або підлягає подальшому окисленню до нітратів у процесі нітрифікації. Великий вплив на вміст нітратів у підземних водах першого горизонту завдає ступінь зволоження ґрунту. Підвищені концентрації нітратів спостерігаються

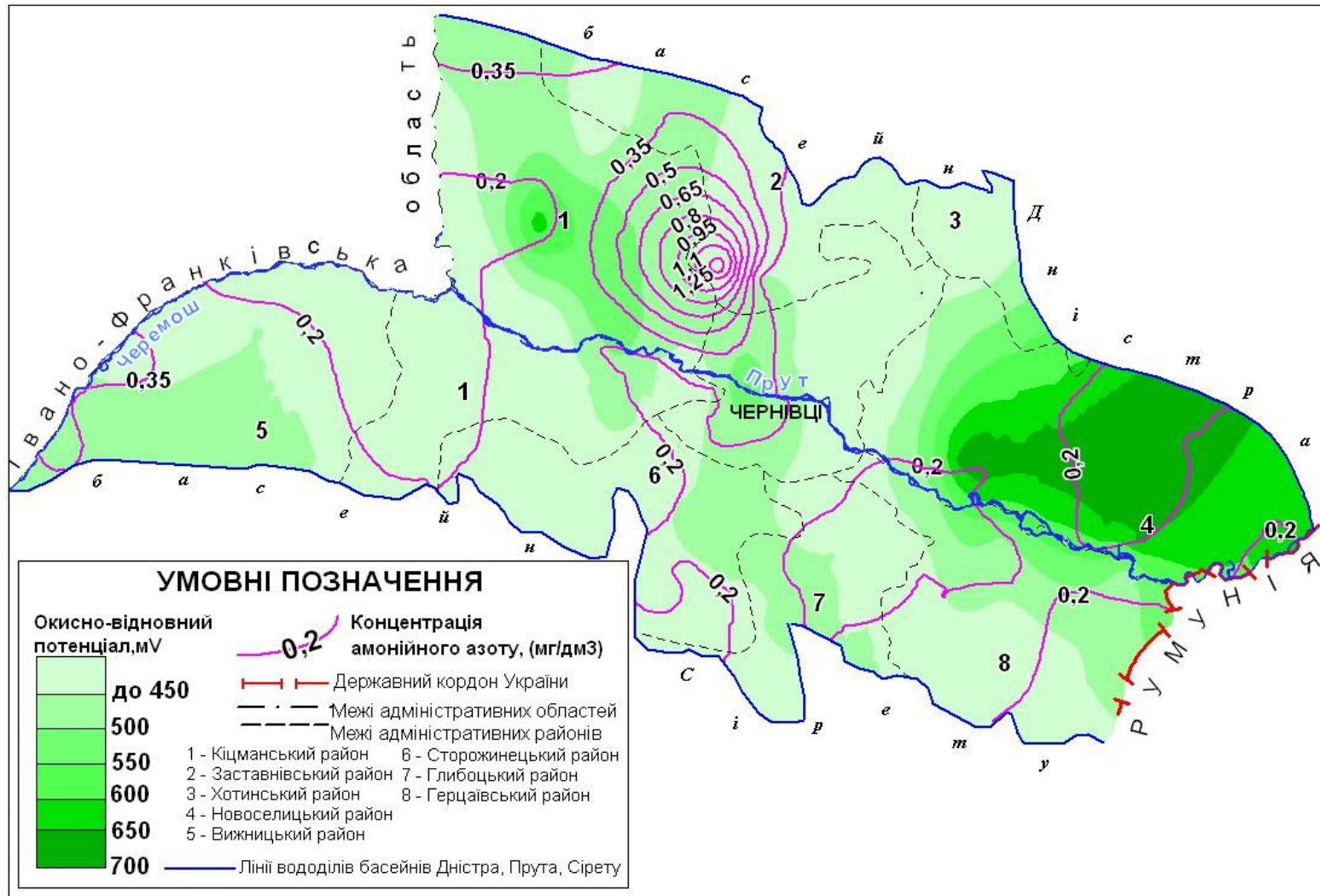


Рис. 3. Залежність концентрації амонійного азоту від окисно-відновного потенціалу.

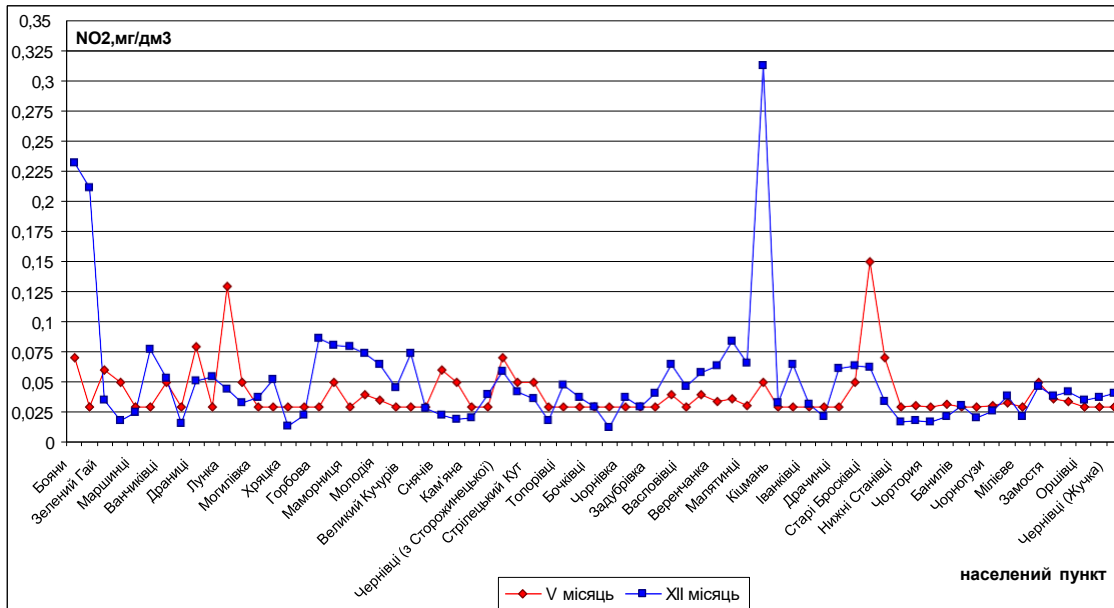


Рис. 4. Динаміка значень нітритного азоту в теплий і холодний період року.

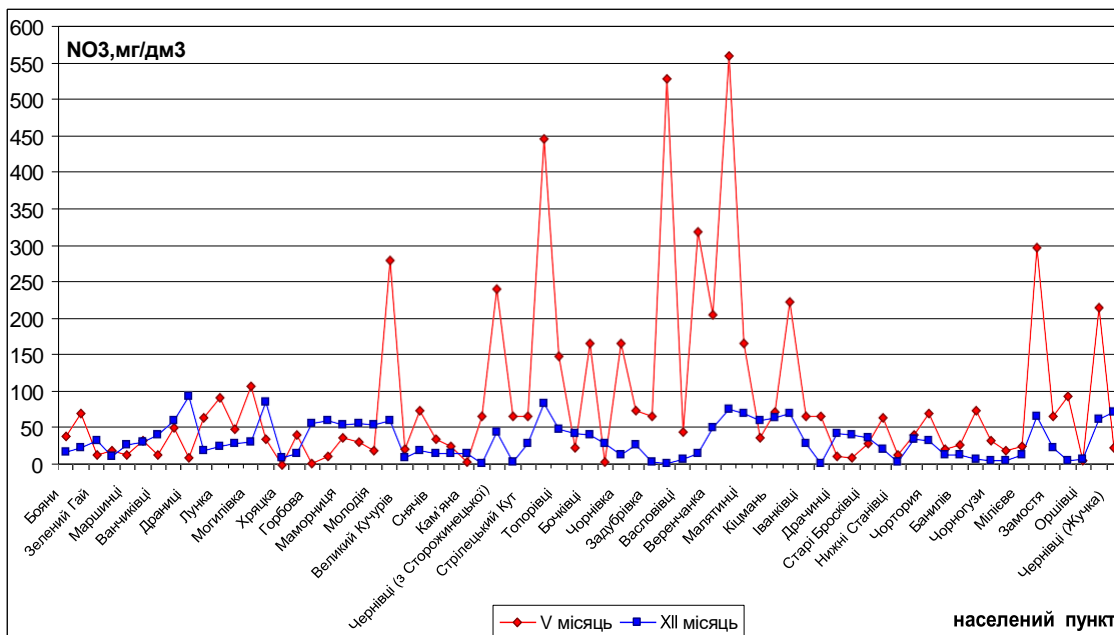


Рис. 5. Динаміка концентрацій нітратного азоту в підземних водах території дослідження в теплий і холодний період року.

в період інтенсивного промивання ґрунтів атмосферними опадами. В цей час відбувається вимивання невикористаних рослинами добрив і продуктів мінералізації ґрунтової органічної матерії. Найбільші концентрації нітратів у розрізі року, як правило, спостерігаються восени. У випадку сухої осені, коли вологість ґрунтів спадає значно нижче їх водної ємкості, інфільтраційних вод часто не вистачає для переміщення нітратів до підземних вод, у зв'язку з цим їх концентрації у водах менші, ніж влітку. Зафіксовані нами дуже високі концентрації нітратів весною свідчать про обмежене їх вимивання з ґрунту восени минулого року та, відповідно, їх інтенсивну міграцію до підземних вод під час сніготанення і весняних дощів.

Гранично допустима величина для нітратів, встановлена в результаті санітарно-токсикологічних досліджень, становить 45,0 мг/дм³ [2]. Як видно з рис. 5, в близько 50 пробах води (або 33%) спостерігається перевищення ГДК по нітратам, тобто води не відповідають санітарним нормам.

Як правило, в пунктах, де більші значення NH₄⁺ концентрація нітратного азоту (NO₃⁻) мінімальна. Як видно з рис. 6, там де концентрація NH₄⁺ становить найбільші значення, а це 1,05 мг/дм³, спостерігаються найменші концентрації NO₃⁻ – від 1 до 31 мг/дм³, і навпаки, при найменшому вмісті NH₄⁺ (0,01-0,35 мг/дм³) спостерігаються підвищені концентрації NO₃⁻ (51-71 мг/дм³). Це можна пояснити особливостями перебігу процесів нітрифікації.

Високі концентрації амонійного азоту на фоні низького вмісту нітратів свідчать про утруднений хід процесів нітрифікації, що може бути зумовлено дефіцитом кисню, низькими значеннями окисно-відновного потенціалу, кислим середовищем та температурними умовами. Значний вплив на інтенсивність процесу нітрифікації має водневий показник, оптимальний рН складає 7-8, натомість при рН = 6,6 швидкість нітрифікації зменшується вдвічі. Оптимальна температура для розвитку нітрифікаційних бактерій становить 28-30⁰С. Нижче 2⁰С процес нітрифікації призупиняється.

Всі сполуки нітратів і нітритів з основними катіонами підземних вод добре розчинні. Це означає, по-перше, що особливості хімічного складу підземних вод не можуть лімітувати поширення нітратів в підземних водах; по-друге, що повинно існувати збільшення концентрації нітратів з ростом мінералізації підземних вод.

На рисунках 7 і 8 зображено залежність концентрації нітратів у підземних водах басейну р. Прут від окисно-відновного потенціалу за теплий і холодний періоди року.

Тісної залежності не спостерігається, натомість можна відмити наявність тенденції збільшення нітратів у водах з підвищеною мінералізацією.

Вмісту сполук азоту та формам їх поширення у підземних водах приділяється велика увага при інтерпретації забруднення вод. Такий підхід вимагає також врахування виду вогнищ забруднень та окисно-відновних умов. В загальному вважається, що у підземних водах, забруднених побутовими відходами або стоками з тваринницьких ферм, наявність іонів амонію при відсутності нітритів і нітратів, вказує на свіжий характер забруднень, які надходять з недалеко розміщених вогнищ. Співнаявність всіх мінеральних форм азоту свідчить про тривале забруднення. Поширення тільки нітратів, при незначному вмісті нітритів, вказує на далеке в часі і в просторі забруднення підземних вод.

Висновки. Умови поширення мінеральних форм азоту в підземних водах басейну р. Прут у межах Чернівецької області є дуже відмінними. Вид й інтенсивність процесів перетворення мінеральних форм азоту зумовлені генезисом середовища, величиною розчиненого у воді кисню, кількістю органічної субстанції і окисно-відновними умовами. З огляду на перебіг концентрацій мінеральних сполук азоту на території дослідження, привертає увагу тільки перевищення гранично допустимих концентрацій за нітратним азотом. Оскільки, більшість приватних забудов обладнані слабко ізольованими викопними ямами, спостерігається неправильне збереження натуральних добрив, відсутність ємкостей для органічних добрив, ізоляційних плит та ін. Все це призводить до інфільтрації забруднених речовин до підземних вод і слугує типовим вогнищем забруднення на даній території.

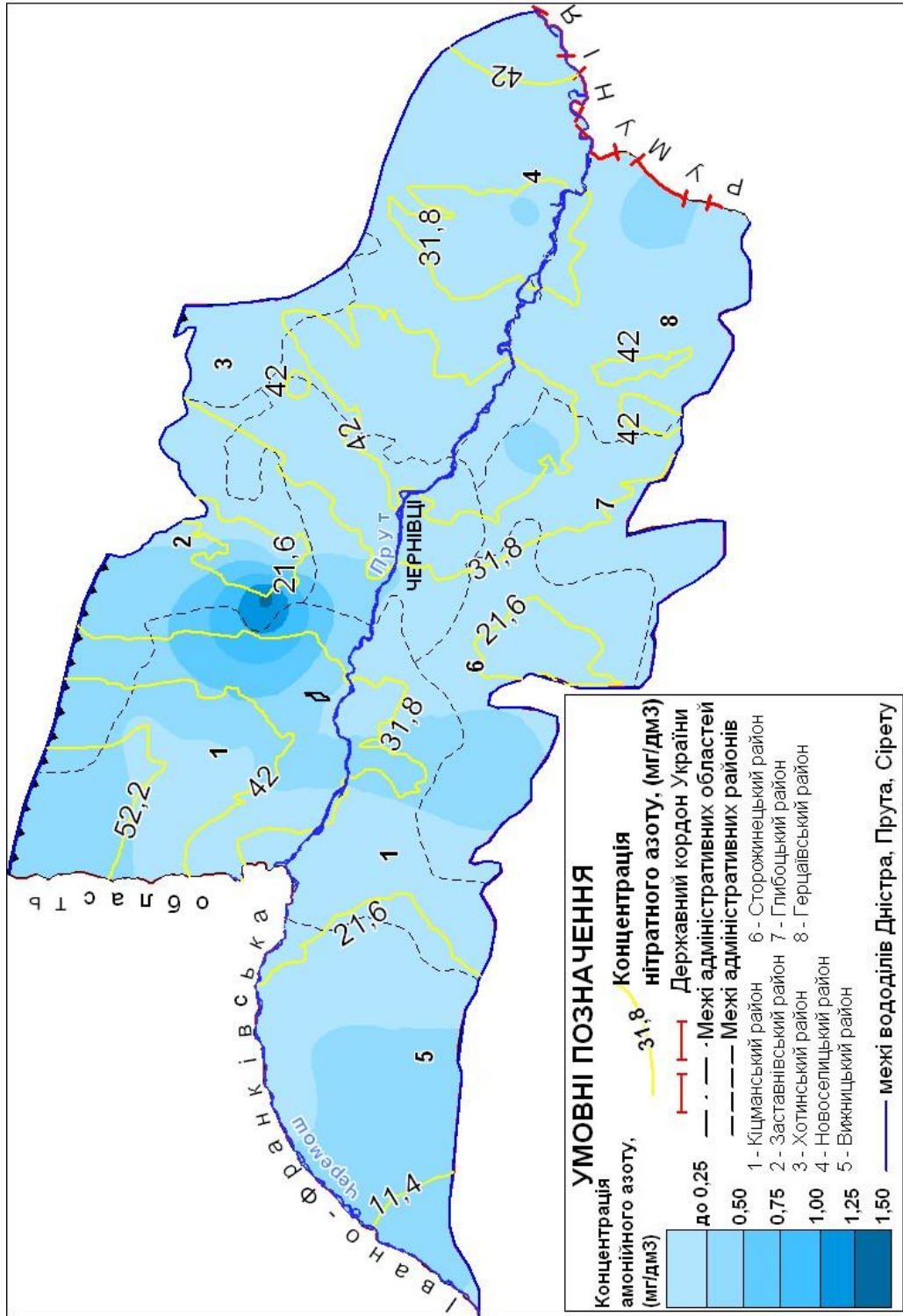


Рис. 6. Характер поширення концентрації амонійного та нітратного азоту.

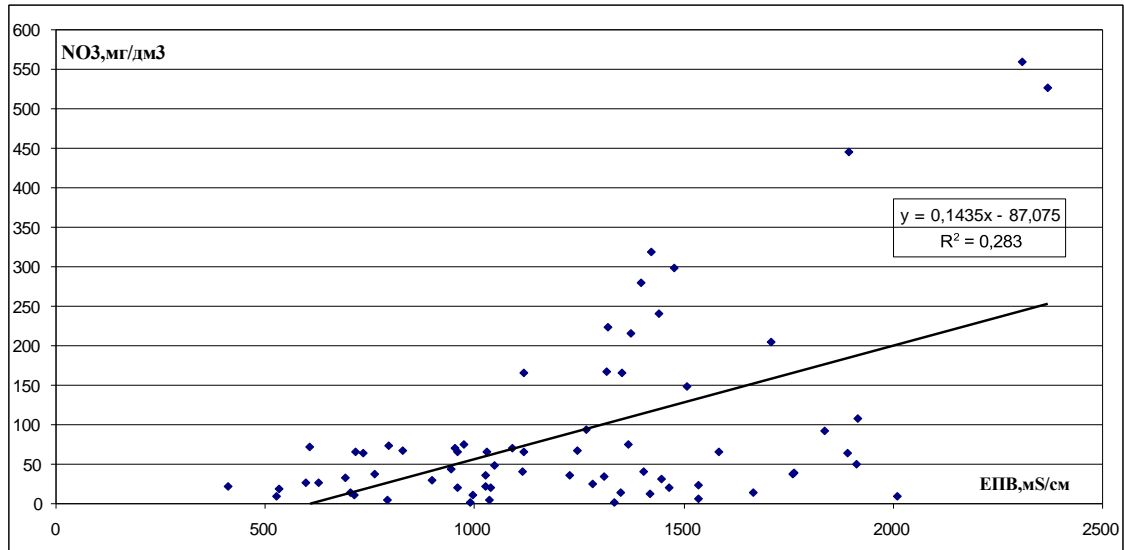


Рис. 7. Залежність концентрації нітратів у підземних водах басейну р. Прут від окисно-відновного потенціалу в теплий період року.

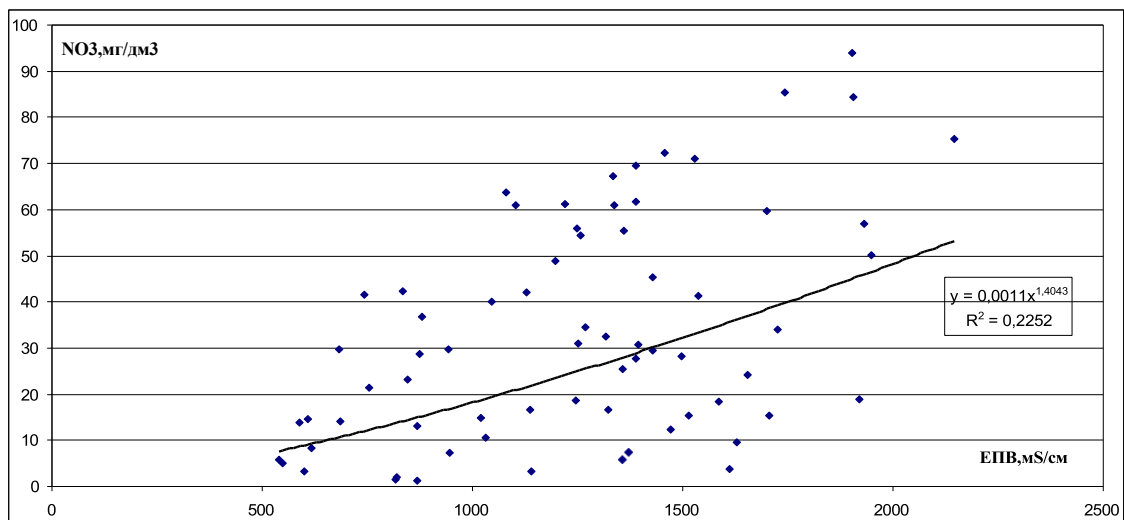


Рис. 8. Залежність концентрації нітратів у підземних водах басейну р. Прут від окисно-відновного потенціалу в холодний період року.

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды / Т.В. Гусева [та ін.]; Під ред. Т.В.Гусева, Я.П. Молчанова. Е.А Заика, В.Н. Виниченко, Е.М. Аверочкин. – М.:, 1968. – 316 с.
2. Державні санітарні правила і норми «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 23 грудня 1996 р. №383.
3. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С.Р. Крайнов, В.М. Швец – М.: Недра, 1987, 237 с.
4. Крайнов С.Р. Основы геохимии подземных вод / С.Р. Крайнов, В.М. Швец – М.: Недра, 1980. – 285 с.
5. Овчинников А.М. Общая гидрогеология / А.М. Овчинников – М.: Изд. Геологической литературы, 1949. – 290 с.
6. Юзвяк К. Перетворення мінеральних форм азоту в підземних водах у відкритій гідрогеологічній системі / К. Юзвяк, Т.В. Соловей // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2007. – Т12. – С51 – 58.