

## БІОЛОГІЯ

УДК 5(477)

Ірина БРИНДЗЯ

### ДОСЛІДЖЕННЯ НІТРАТНОГО ЗАБРУДНЕННЯ ВОДИ КОЛОДЯЗІВ НА ТЕРИТОРІЇ ПРИКАРПАТТЯ

*У статті наведені дані динаміки вмісту нітратів, нітритів та амонію у криничній воді Прикарпатського регіону у весняний період 2011 року. Установлено забруднення вод неорганічними сполуками азоту протягом досліджування. Найбільше зі сполук азоту виявлено амонію, менше нітратів та нітритів.*

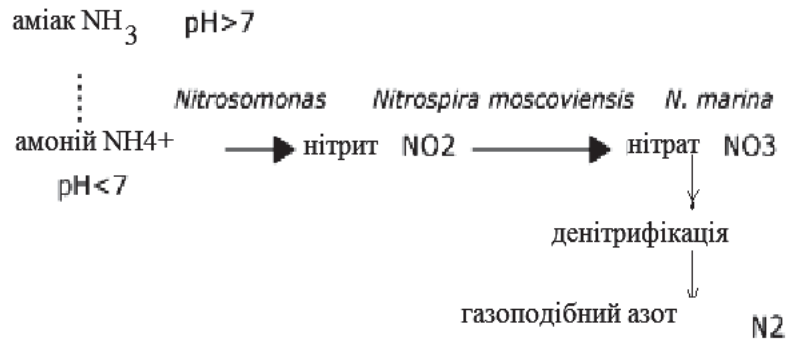
**Ключові слова:** нітрати, нітрити, азот амонійний, питна вода, Прикарпатський регіон.

*The article contains data dynamics of nitrate content of nitrites and ammonium in the well water in Carpathian region in spring 2011. Water pollution with inorganic nitrogen compounds is established in the investigation. Ammonium was found most of the nitrogen compounds, but less nitrates and nitrites.*

**Keywords:** nitrates, nitrites, ammonium nitrogen, drinking water, Carpathian region.

Останніми роками відмічено погіршення якості води основних джерел централізованого водопостачання, що зумовлено незадовільною водогосподарською діяльністю, забрудненням річкового стоку й підземних водоносних горизонтів органічними сполуками, нітратами, нафтопродуктами, патогенними мікроорганізмами. Одним із найпоширеніших видів забруднення питної води є нітратне забруднення, надлишок яких шкідливий для організму [4].

Загалом трансформацію сполук азоту у водному середовищі можна представити такою схемою (рис. 1). Проте швидкість кожної із стадій процесів метаболізму різна, найповільніша – остання – денітрифікація. Тому наявність тих чи інших форм сполук азоту в природних водах залежить від маси факторів, а саме: від швидкості надходження органічної речовини, активності та чисельності різних форм мікроорганізмів, що регулюють стадії трансформації, температуру, присутність антибіотиків та розчиненого кисню тощо [5].



**Рис. 1. Схема трансформації сполук азоту у водному середовищі**

Враховуючи гостроту проблеми забезпечення якісної питної води на території Прикарпаття, ми здійснили аналіз її основних показників, а саме: іонів амонію, нітратів і нітритів. При цьому досліджувалась саме вода з колодязя, оскільки вона є найживанішою у сільській місцевості.

**Матеріали й методи дослідження**

Усю досліджувану територію умовно поділили на 4 групи: рекреаційну, технонавантажену, агронавантажену та урбонавантажену. Під час експериментальних досліджень у різних частинах території було відібрано 12 проб води (березень, травень 2011 р.), які використано для визначення іонів амонію, нітритів, нітратів фотометричним методом.

**Нітрати** визначали колориметрично з фенолдисульфокислотою з утворенням нітровмісного фенолу жовтого кольору [1]. Хлориди видаляли додаванням сульфату срібла. Для аналізу проб відбирали 100 мл прозорого фільтрату (вміст нітратного азоту в цьому об'ємі не має перевищувати 0,6 мг), додавали розчин сульфату срібла в кількості, еквівалентній вмісту хлор-іона в досліджуваній пробі, випаровували у фарфоровій чашці на водяній бані. Після охолодження сухого залишку додавали в чашку 2 мл розчину фенолдисульфатної кислоти й розтирали скляною паличкою до повного розведення з сухим залишком, додавали 20 мл дистильованої води і прилизно 5 – 6 мл концентрованого розчину аміаку до максимального розвитку забарвлення. Забарвлений розчин колотрували, вимірюючи оптичну щільність досліджуваної проби в тих самих умовах, що і при побудові калібрувальної кривої.

Вміст нітратів (X) в мг/л вираховували за формулою в перерахунку на нітратний азот:

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V}$$

де  $C$  – вміст нітратів, що знайдені за калібрувальним графіком або на шкалі стандартних розчинів,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$V_1$  – об'єм забарвленої проби (100 або 50 мл);

$V$  – об'єм проби, взятої для аналізу, мл.

**Визначення нітритів.** Метод заснований на здатності нітритів діазотувати сульфатну кислоту (реактив Грісса) з утворенням діазосполуки з 1-нафтиламіном червоно-фіолетового кольору [7].

Нижній поріг виявлення –  $0,0003 \text{ мг/дм}^3$  нітритів. При наявності у воді нітритів понад  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  у пробі – її розводили. У разі мутності воду освітлювали гідроксидом алюмінію. Для визначення до 50 мл досліджуваної води додавали 2 мл розчину реактиву Грісса і перемішували. Через 40 хв розчин фотометрували при довжині хвилі 520 нм щодо розчину порівняння (дистильована вода з доданим реактивом Грісса). Масову концентрацію нітритів ( $X_1$ ) в  $\text{мг/дм}^3$  вираховували за формулою:

$$X_1 = \frac{C * 50}{V},$$

де  $C$  – масова концентрація, знайдена за градуїтованим графіком,  $\text{мг/дм}^3 \text{NO}_2^-$ ;  $V$  – об'єм проби, взятий для аналізу, мл; 50 – об'єм стандартного розчину, мл.

**Вміст іонів амонію** визначали фотометричним методом за якісною реакцією з реактивом Неслера [1].

У мірну колбу місткістю 50 мл вносять об'єм досліджуваного розчину, який містить 5 – 40  $\mu\text{кг}$  амонійного нітрогену, додають 1 мл реактив Неслера, доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. Через 3 хв вимірюють оптичну густину розчину на спектрофотометрі ( $\lambda = 400\text{--}430 \text{ нм}$ ) в кюветі з товщиною поглинального шару 50 мм. Масу амонійного нітрогену в пробі визначають за градуїтовальним графіком.

**Побудова градуївальної шкали.** У мірні колби місткістю 50 мл вміщують 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; і 4,0 мл робочого стандартного розчину, що відповідає 5, 10, 20, 30 і 40  $\mu\text{кг}$  амонійного нітрогену, додають по 30 – 40 мл дистильованої води, по 1 мл реактиву Неслера і потім виконують аналіз так, як описано. Масову концентрацію амонійного азоту  $X$  обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m * 1000}{V}, \text{мкг/л},$$

де  $m$  – маса амонійного нітрогену в пробі, визначена за графіком,  $\mu\text{кг}$ ;  $V$  – об'єм аналізованого розчину, використаного для аналізу, мл.

Одержані дані піддавали статистичній обробці.

#### **Результати дослідження та обговорення**

Нітрити – проміжні продукти біохімічного окислення амонійних іонів. У підземних водах верхніх водоносних горизонтів концентрація

нітрит-іонів складає соті і десяті частки міліграма в  $\text{дм}^3$ . Нітрити як продукт біохімічного окиснення солей аміаку є сполуками нестійкими і виявляються лише при порівняно недавньому забрудненні джерела води [3].

На технонавантаженій території вміст нітритів у досліджуваній воді становив  $0,002 \text{ мг/дм}^3$  для криниці N1;  $0,0045 \text{ мг/дм}^3$  – для криниці N2 та  $0,005 \text{ мг/дм}^3$  – для криниці N3. У подальшому спостерігалось зменшення вмісту  $\text{NO}_2^-$  до  $0,0021 \text{ мг/дм}^3$  у криницях N2,3. У воді криниці N1 кількість нітритів залишилась майже незмінною і становила  $0,0027 \text{ мг/дм}^3$ . На території рекреаційної зони концентрація іонів  $\text{NO}_2^-$  у криниці N1 знизилась з  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  до  $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ . У криницях N2 та N3 у березні вміст нітритів становив  $0,003 \text{ мг/дм}^3$ . У травні його значення зросло до  $0,008$  та  $0,009 \text{ мг/дм}^3$ . На урбонавантаженій території спостерігалось збільшення вмісту нітритів у всіх криницях. У березні концентрація  $\text{NO}_2^-$  дорівнювала  $0,0003 \text{ мг/дм}^3$  для криниці N1;  $0,0002 \text{ мг/дм}^3$  – для криниці N2 і  $0,00035 \text{ мг/дм}^3$  – для криниці N3. Наступні визначення нітритів показали, що їхній вміст у криниці N1 став  $0,0035 \text{ мг/дм}^3$ , у криниці N2 –  $0,005 \text{ мг/дм}^3$ , у криниці N3 –  $0,003 \text{ мг/дм}^3$ . На агронавантаженій території кількість іонів  $\text{NO}_2^-$  у криниці N1 становила  $0,0051 \text{ мг/дм}^3$  (у березні) та  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  (у травні). У криниці N2 вміст нітритів зріс із  $0,001$  до  $0,005 \text{ мг/дм}^3$ . Для криниці N3 цей показник залишався незмінним і становив  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  (табл. 1).

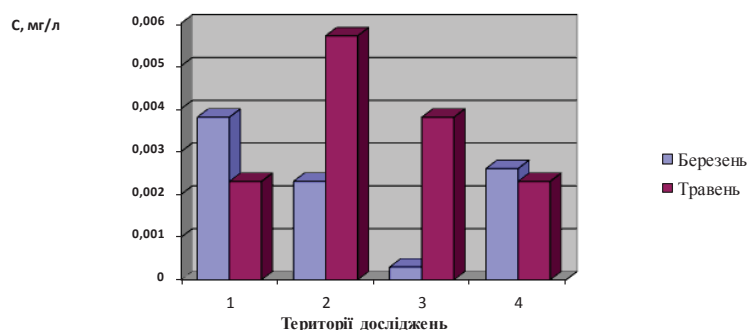
Таблиця 1

**Вміст нітритів ( $\text{мг/дм}^3$ ) у колодязній воді досліджуваних територій, 2011р.**

Територія	Криниця № 1		Криниця № 2		Криниця № 3		Середнє значення	
	бере- зень	тра- вень	бере- зень	тра- вень	бере- зень	тра- вень	бере- зень	тра- вень
Технонавантажена	0,002	0,0027	0,0045	0,0021	0,005	0,0021	0,0038	0,0023
Рекреаційна	0,001	0,0001	0,003	0,008	0,003	0,009	0,0023	0,0057
Урбонавантажена	0,0003	0,0035	0,0002	0,005	0,00035	0,003	0,0003	0,0038
Агронавантажена	0,0058	0,001	0,001	0,005	0,001	0,001	0,0026	0,0023

Середній вміст нітритів у воді усіх колодязів був значно меншим за встановлену ГДК ( $3,3 \text{ мг/дм}^3$ ) і становив тисячні міліграма на  $\text{дм}^3$  води (рис. 2) [2]. Збільшення концентрації іонів  $\text{NO}_2^-$  більше ніж удвічі спостерігалось на території рекреаційної зони, на урбонавантаженій тери-

терії цей показник зріс у десять разів. На всіх інших територіях спостерігалася тенденція до незначного збільшення або зменшення вмісту нітритів. Утворення нітритів у глибоких підземних водах можливе з нітратів при відновних процесах, або з іонів амонію при їхньому окисленні. Кількість азоту нітритів, що перевищує  $0,002 \text{ мг/дм}^3$ , також дає змогу запідозрити давнє забруднення води органічними рештками тваринного походження. Сезонні коливання вмісту нітритів характеризуються відсутністю взимку і появою навесні при розкладанні неживої органічної речовини [3].



**Рис. 2. Динаміка вмісту нітритів ( $\text{NO}_2^-$ ) у колодязній воді**

1 – технонавантажена територія; 2 – рекреаційна територія;  
3 – урбонавантажена територія; 4 – агронавантажена територія.

Нітрати – це солі азотної кислоти, багато з яких під назвою «селітра» широко використовуються як мінеральні добрива у сільському господарстві, а також у промисловості. Крім того, нітрати є природним продуктом кругообігу азоту в біосфері та головною формою неорганічного азоту в ґрунті. На жаль, у результаті нераціональної і непоміркованої діяльності людини виникло порушення екологічного балансу. Підвищений вміст нітратів є наслідком проникнення у водоносні шари мінеральних і органічних добрив, стоків від місць складування твердих відходів (сміття з домашнього господарства, садових відходів тощо), рідких стоків, які утворюються при утримуванні худоби, при переудобренні ґрунту рідким гноєм. Високий вміст нітратів може свідчити про забруднення у минулому фекальними водами. Не сорбуючись ґрунтом, нітрати легко змиваються дощовими водами, мігрують в глибину профілю ґрунту до ґрунтових вод [6].

Проведені дослідження показали, що на технонавантаженій території вміст нітратів у березні для криниці N1 становив  $1,77 \text{ мг/дм}^3$ , для

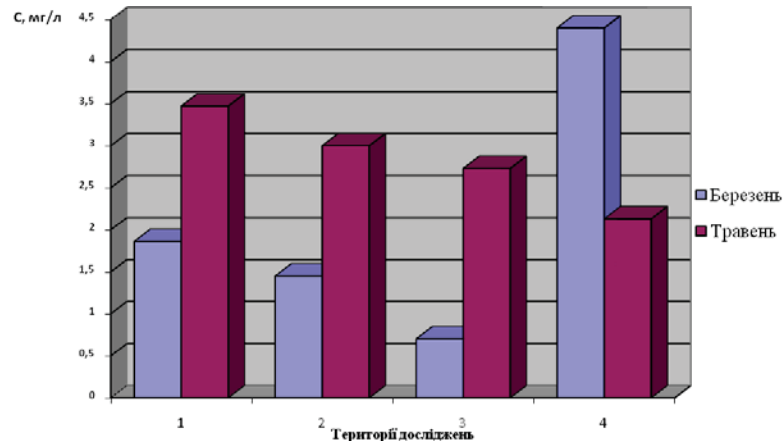
криниці N2 – 1,8 мг/дм<sup>3</sup>, для криниці N3 – 2,0 мг/дм<sup>3</sup>. Усі ці значення є у 20 – 25 разів нижчими за ГДК нітратів у питній воді (45 мг/дм<sup>3</sup>). У травні вміст іонів NO<sub>3</sub><sup>-</sup> у воді дещо зріс і становив відповідно у криниці N1 – 2,4 мг/дм<sup>3</sup>, у криниці N2 – 1,6 мг/дм<sup>3</sup>, у криниці N3 – 6,4 мг/дм<sup>3</sup>. На рекреаційній території за час досліджень було виявлено такий вміст нітратів. Станом на березень у криниці N1 концентрація NO<sub>3</sub><sup>-</sup> дорівнювала 1,3 мг/дм<sup>3</sup>, у криниці N2 – 1,55 мг/дм<sup>3</sup>, у криниці N3 – 1,5 мг/дм<sup>3</sup>. У травні в криниці N1 було визначено 2,3 мг/дм<sup>3</sup> нітратів, в криниці N2 – 3,1 мг/дм<sup>3</sup>, в криниці N3 – 3,6 мг/дм<sup>3</sup>. На урбонавантажених території кількість нітратів у досліджуваній воді була найнижчою за час проведення досліджень. Для криниці N1 вміст NO<sub>3</sub><sup>-</sup> у березні становив 1,5 мг/дм<sup>3</sup>, у травні – 2,2 мг/дм<sup>3</sup>. Для криниці N2 значення дорівнювали 0,4 мг/дм<sup>3</sup> (у березні) та 1,2 мг/дм<sup>3</sup> (у травні). У криниці N3 концентрація іонів NO<sub>3</sub><sup>-</sup> зросла від 0,2 до 4,8 мг/дм<sup>3</sup>. На агронавантажених території нітратів у воді було виявлено найбільше у березні. У криниці N1 – 6,6 мг/дм<sup>3</sup>, у криниці N2 – 2,2 мг/дм<sup>3</sup>, у криниці N3 – 4,4 мг/дм<sup>3</sup>. У травні вміст NO<sub>3</sub><sup>-</sup> зменшився. Для криниці N1 він становив 1,8 мг/дм<sup>3</sup>, для криниці N2 – 2,5 мг/дм<sup>3</sup>, для криниці N3 – 2,1 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 2).

Таблиця 2

**Вміст нітратів (мг/дм<sup>3</sup>) у колодязній воді досліджуваних територій**

Територія	Криниця № 1		Криниця № 2		Криниця № 3		Середнє значення	
	бере- зень	тра- вень	бере- зень	тра- вень	бере- зень	тра- вень	бере- зень	тра- вень
Технона- вантажена	1,77	2,4	1,8	1,6	2,0	6,4	1,86	3,47
Рекреацій- на	1,3	2,3	1,55	3,1	1,5	3,6	1,45	3,0
Урбонава- нтажана	1,5	2,2	0,4	1,2	0,2	4,8	0,7	2,73
Агронава- нтажана	6,6	1,8	2,2	2,5	4,4	2,1	4,4	2,13

Загалом уміст нітратів у досліджуваній воді всіх територій не перевищував установлених нормативів. У березні середній вміст іонів NO<sub>3</sub><sup>-</sup> на агронавантажених території був найвищим, у травні – найнижчим. На усіх інших територіях спостерігалось збільшення середнього вмісту нітратів у воді у травні порівняно з березнем (рис. 3).



**Рис. 3. Динаміка вмісту нітратів ( $NO_3^-$ ) у колодязній воді, 2011 р.**  
 1 – технонавантажена територія; 2 – рекреаційна територія;  
 3 – урбонавантажена територія; 4 – агронавантажена територія

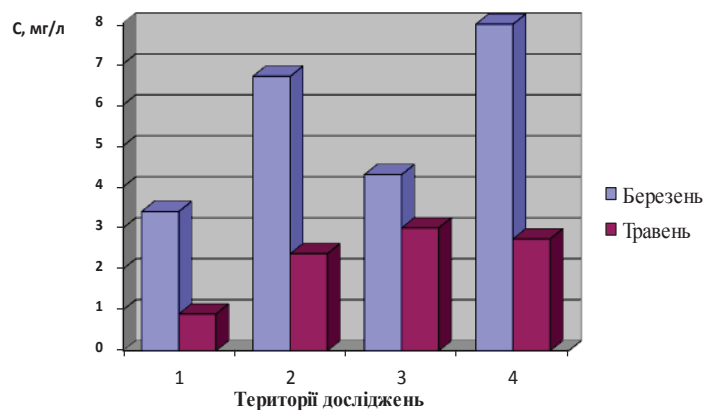
Під час проведення досліджень вміст іонів амонію у криниці N1 на технонавантаженій території становив  $6,1 \text{ мг/дм}^3$ . У травні цей показника дорівнював  $0,6 \text{ мг/дм}^3$ . Для криниці N2 концентрація іонів  $NH_4^+$  у березні була  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ , а у травні –  $1,1 \text{ мг/дм}^3$ . У криниці N3 вміст азоту амонійного зменшився з  $1,6$  до  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ . Для рекреаційної території показники вмісту іонів амонію для криниці N1 були –  $7,9 \text{ мг/дм}^3$  (у березні) та  $2,6 \text{ мг/дм}^3$  (у травні). У криницях N2,3 концентрація  $NH_4^+$  у березні становила  $6,1 \text{ мг/дм}^3$ . У травні її значення були  $2,5 \text{ мг/дм}^3$  для криниці N2 та  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  – для криниці N3. На урбонавантаженій території у криниці N1 іони амонію були наявні у кількості  $5,6 \text{ мг/дм}^3$ . У травні це значення зменшилось до  $2,3 \text{ мг/дм}^3$ . У криниці N2 вміст  $NH_4^+$  зріс від  $1,6$  до  $4,8 \text{ мг/дм}^3$ . Для криниці N3 концентрація іонів амонію становила  $5,7 \text{ мг/дм}^3$  (у березні) та  $1,9 \text{ мг/дм}^3$  (у травні). На агронавантаженій території у криницях N2 та N3 були зафіксовані найвищі значення вмісту іонів амонію у березні. Вони становили  $9,8$  та  $9,2 \text{ мг/дм}^3$ . Для криниці N1 концентрація  $NH_4^+$  дорівнювала  $4,9 \text{ мг/дм}^3$ . У травні вміст амонію у криниці N1 був  $2,3 \text{ мг/дм}^3$ , у криниці N2 –  $4,8 \text{ мг/дм}^3$ , у криниці N3 –  $1,9 \text{ мг/дм}^3$  (табл. 3).

Таблиця 3

**Вміст іонів амонію (мг/дм<sup>3</sup>) у колодязній воді досліджуваних територій**

Територія	Криниця № 1		Криниця № 2		Криниця № 3		Середнє значення	
	березень	травень	березень	травень	березень	травень	березень	Травень
Технонавантажена	6,1	0,6	2,5	1,1	1,6	1,0	3,4	0,9
Рекреаційна	7,9	2,6	6,1	2,5	6,1	2,0	6,7	2,37
Урбонавантажена	5,6	2,3	1,6	4,8	5,7	1,9	4,3	3,0
Агронавантажена	4,9	2,4	9,8	3,6	9,2	2,2	7,97	2,73

У березні середній вміст іонів амонію у досліджуваній воді всіх територій перевищував ГДК (1,5 мг/дм<sup>3</sup>) у 2 – 5 разів. Найвище значення було зафіксоване на агронавантаженій території – 7,97 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 4). У травні концентрація іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на технонавантаженій території була в межах норми. На інших територіях вона зменшилась у 2 – 3 рази, але все ще перевищувало допустимий рівень.



**Рис. 4. Динаміка вмісту іонів амонію (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) у колодязній воді, 2011 р.**

1 – технонавантажена територія; 2 – рекреаційна територія;  
3 – урбонавантажена територія; 4 – агронавантажена територія



Наявність іонів амонію в ґрунтових водах – результат діяльності мікроорганізмів. У деяких випадках іони амонію можуть утворюватись у результаті анаеробних процесів відновлення нітритів та нітратів. Підвищений вміст іонів амонію свідчить про погіршення санітарного стану водних джерел. Таке зростання концентрації зумовлене надходженням у ґрунтові води господарсько-побутових стічних вод, азотних і органічних добрив.

Відомо, що ланцюг біохімічних перетворень азоту – амоніфікація-нітрифікація-денітрифікація – може бути призупинений на певній стадії (залежно від зовнішніх умов). Розкладання органічних речовин в аеробних умовах ґрунту або на його поверхні збагачує воду нітратами та нітритами. При проникненні з потоками вологи ці сполуки не затримуються вбирним комплексом ґрунту, а потрапляють у ґрунтові води і мігрують. Саме такий механізм є найвірогіднішим шляхом забруднення вод [8].

Найвища концентрація іонів амонію спостерігається на початку весни (2 – 5 ГДК) та поступово знижується протягом досліджуваного періоду (до 1,5 – 2 ГДК) на всіх територіях. Їхнє окиснення спричиняє незначне збільшення вмісту нітритів та нітратів у воді рекреаційної та урбанавантаженої території, на агроавантаженій та техноавантаженій спостерігається тенденція до незначного зменшення цих компонентів. Концентрація  $\text{NO}_2^-$  та  $\text{NO}_3^-$  не перевищує ГДК. Вода є придатною для вживання на всій території дослідження.

Виявлені закономірності, ймовірно, залежать від низки фізико-хімічних та біохімічних факторів ґрунтів, рослинного покриву та викидів азотних сполук унаслідок комунальної, сільськогосподарської та техногенної діяльності.

#### *Література*

1. Вода питьевая. Методы анализа. Государственные стандарты Союза ССР. – М., 1984. – 235с.
2. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. – 49 с.
3. Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Мельничук С. Д., Мельничук М. Д. Хімія навколишнього середовища : навчальний посібник. – К. : Фенікс, 2004. – 408 с.
4. Охрана окружающей среды /А. М. Владимиров, Ю. И. Ляхин, Л. Г. Матвеев. – Л. : Гидрометеоздат, 1991. – 423 с.
5. Соколов О. А. Нитраты в окружающей среде / Соколов О. А., Семенов В. М., Агаев В. А. – Пушино, 1990. – 221 с.
6. Татаріко О. Г. Нітратне забруднення поверхневих та ґрунтових вод у агроландшафтах лісостепу України / Татаріко О. Г., Коломієць С. С., Яцик М. В. // Донецький вісник наук. тов-ва ім. Т. Шевченка. – Т. 2: мат. Всеукр.

наук.-практ. конф. «Медико-біологічні студії екосистем», 4 – 5 січня 2008 р. – Донецьк, 2008. – 310 с.

7. Унифицированные методы исследования качества вод : методы химического анализа вод. – М. : Наука, 1977. – 830 с.

8. Федоренко О. І. Основи екології : підручник – О. І. Федоренко, О. І. Бондар, А. В. Кудін – К. : Знання, 2006. – 266 с.

УДК 54

*Мар'яна ДОСВЯДЧИНСЬКА*

## ХІМІЧНА СТРУКТУРА ТА БІОСИНТЕЗ МІКОТОКСИНІВ ГРИБІВ РОДУ ASPERGILLUS

*У статті проаналізовано сучасні наукові роботи, що стосуються мікотоксинів, зокрема роду Aspergillus, їхньої хімічної будови та процесів біосинтезу. Ця проблема є надзвичайно актуальною та потребує подальшого вивчення.*

**Ключові слова:** мікотоксини, афлатоксини, охратоксини, хімічна структура, біосинтез мікотоксинів.

*The paper explores the current scientific work related to mycotoxins, including the species of Aspergillus, their chemical structure and biosynthesis processes. This issue is extremely important and requires further study.*

**Key words:** mycotoxins, aflatoxins, ochratoxins, chemical structure, biosynthesis processes of mycotoxins.

Мікотоксини – токсичні речовини складної хімічної будови, які продукуються мікроскопічними грибами. Мікроскопічні гриби за типом живлення та обміну речовин мають ознаки як рослин (апикальний ріст, клітинна полярність, наявність клітинної оболонки), так і тварин (гетеротрофний тип обміну речовин за вуглецем, наявність глікогену та хітину в оболонках та інші). Займаючи третє місце за чисельністю видів після тварин і рослин, мікроскопічні гриби відрізняються за морфологією, способом життя та живлення, механізмами адаптації та іншими ознаками. Мікотоксини – це найбільш токсичні природні канцерогени із всіх сполук, описаних сьогодні. За даними FAO, щорічному забрудненню мікотоксинами піддається не менше ніж 25 % усіх продовольчих ресурсів. Основний шлях потрапляння мікотоксинів в організм людини – харчовий. У рейтингу канцерогенного ризику, пов'язаного з контамінантами їжі, мікотоксини роду *Aspergillus* (афлатоксини і охратоксин А) посідають перше місце, вони в десятки разів вищі від ризику, пов'язаного з такими забруднювачами, як діоксини, пестициди