

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет водного господарства та  
природокористування

Навчально-науковий інститут агроекології та землеустрою  
Кафедра хімії та фізики

**05-06-171М**

## **МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до виконання практичних робіт та самостійної роботи з  
навчальної дисципліни «Гідрохімія водойм» для здобувачів  
вищої освіти першого (бакалаврського) рівня за освітньо-  
професійною програмою «Біотехнології, біоробототехніка та  
біоенергетика» спеціальності G21 «Біотехнології та  
біоінженерія» денної, заочної та дистанційної форм навчання

Рекомендовано  
науково-методичною радою  
з якості ННБАД  
Протокол № 8 від 28.04.2026 р.

Рівне – 2026

Методичні вказівки до виконання практичних робіт та самостійної роботи з навчальної дисципліни «Гідрохімія водойм» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня за освітньо-професійною програмою «Біотехнології, біоробототехніка та біоенергетика» спеціальності G21 «Біотехнології та біоінженерія» денної, заочної та дистанційної форм навчання [Електронне видання] / Мисіна О. І. – Рівне : НУВГП, 2026. – 50 с.

Укладач: Мисіна О. І., старша викладачка кафедри хімії та фізики.

Відповідальний за випуск: Мороз М. В., доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та фізики.

Керівник групи забезпечення спеціальності G21 «Біотехнології та біоінженерія»

Бедункова О. О.

© О. І. Мисіна, 2026

© НУВГП, 2026

## ЗМІСТ

Стор.

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	4
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 1.</b> Фізико-хімічна характеристика природних вод.....	5
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	10
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 2.</b> Оцінка придатності води за показником рН .....	11
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	13
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 3.</b> Біогенні елементи та евтрофікація водойм.....	15
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	19
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 4.</b> Вміст важких металів у воді.....	20
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	27
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 5.</b> Розрахунки стійкості буферних систем природних вод (карбонатно-кальцієвої та сульфатно-кальцієвої).....	28
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	37
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 6.</b> Визначення та розрахунки твердості природних вод та вмісту солей кальцію та магнію...	38
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	42
<b>ПРАКТИЧНА РОБОТА 7.</b> Комплексна гідрохімічна оцінка водойми.....	43
<b>Завдання для самостійної роботи</b> .....	49
<b>ЛІТЕРАТУРА</b> .....	50

## ПЕРЕДМОВА

Навчальна дисципліна «Гідрохімія водойм» є вибірковою освітньою компонентою, що вивчається на рівні вищої освіти бакалавр спеціальності G21 «Біотехнології та біоінженерія». Мета навчальної дисципліни – формування у здобувачів вищої освіти системи теоретичних знань з загальної гідрохімії, умінь та практичних навичок щодо сучасних підходів та методів хіміко-екологічних досліджень природних і штучних водойм; вивчення основних механізмів хімічних перетворень у природних водах, розуміння взаємозв'язку між складом та біохімічними характеристиками природних вод, знання основних показників якості води і методів аналізу природних вод, а також ролі гідрохімічних процесів у функціонуванні водних екосистем і біотехнологічних систем. Дисципліна спрямована на підготовку фахівців, здатних застосовувати гідрохімічні знання у біотехнології, біоінженерії, екологічному моніторингу та водоочисних технологіях.

Методичні вказівки до виконання практичних робіт складені відповідно до силабусу з навчальної дисципліни «Гідрохімія водойм» і призначені для використання студентами при самостійній підготовці до практичних занять та під час їх безпосереднього виконання.

Методичні вказівки для практичних і самостійних робіт допоможуть здобувачам ґрунтовно опрацювати теоретичний матеріал тем, навчитися самостійно виконувати розрахунки, підготуватися до поточного та модульного контролів знань. Здобувачі вищої освіти всіх форм навчання мають доступ до навчально-методичного забезпечення навчальної дисципліни «Гідрохімія водойм» на навчальній платформі Moodle (режим доступу: <https://exam.nuwm.edu.ua/course/view.php?id=8198>).

# ПРАКТИЧНА РОБОТА 1.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ ВОД

**Мета роботи:** Опанування методами визначення базових фізико-хімічних показників води та оцінка їх значення з точки зору придатності води для біотехнологічних процесів.

Фізико-хімічні показники визначають екологічний стан водойми, її буферні властивості, ступінь мінералізації та рівень антропогенного навантаження. До основних показників належать температура, запах, колір, прозорість, кислотність (рН), електропровідність, загальна мінералізація, загальна твердість, лужність, розчинений кисень та окиснюваність (перманганатна) води.

### I. Розрахунок основних фізико-хімічних показників води

1. Загальну твердість води розраховують за формулою

$$T = \frac{V_{\text{ЕДТА}} \cdot C_{\text{Н}}(\text{ЕДТА}) \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (ммоль-екв/л)}, \quad (1)$$

де  $V_{\text{ЕДТА}}$  – об'єм розчину ЕДТА (трилону Б), який витрачений на титрування досліджуваної води, мл;  $C_{\text{ЕДТА}}$  – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) розчину ЕДТА (трилону Б), моль-екв/л;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм досліджуваної води, мл.

2. Лужність (Л) води (ммоль-екв/л) розраховують за формулою

$$L = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{Н}}(\text{HCl})}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ (ммоль-екв/л)}, \quad (2)$$

де  $V_{\text{HCl}}$  – об'єм розчину хлоридної кислоти, витрачений на титрування проби досліджуваної води, мл;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм води,

взятої для аналізу, мл;  $C_H(\text{HCl})$  – молярна концентрація еквівалента розчину хлоридної кислоти, моль-екв/л.

3. Мінералізацію води (TDS (total dissolved solids) – загальний вміст мінеральних речовин у воді, тобто розчинених іонів, солей та колоїдів) за електропровідністю розраховують за емпіричною формулою

$$\text{TDS} = \text{ЕП} \cdot 0,65, \quad (3)$$

де ЕП – електропровідність досліджуваної води, мкСм/см.

4. Розчинений кисень у воді розраховують за формулою

$$\text{O}_2 = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (мг/л)}, \quad (4)$$

де  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – об'єм розчину натрій тіосульфату, витрачений на титрування проби досліджуваної води, мл;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм води, взятої для аналізу, мл;  $C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – молярна концентрація розчину натрій тіосульфату, моль-екв/л; 8 – молярна маса еквівалента кисню.

5. Перманганатну окисність води  $X$  в мг  $\text{O}_2/\text{л}$  розраховують за формулою

$$X = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_H(\text{KMnO}_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ мг } \text{O}_2/\text{л}, \quad (5)$$

де  $V_{\text{KMnO}_4}$  – об'єм розчину калій перманганату, витрачений на титрування проби досліджуваної води, мл;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм води, взятої для аналізу, мл;  $C_H(\text{KMnO}_4)$  – молярна концентрація еквівалента розчину калій перманганату, моль-екв/л; 8 – молярна маса еквівалента кисню.

## II. Приклад розрахунку основних фізико-хімічних показників води

**Завдання.** За даними аналізу води (табл. 1) необхідно розрахувати загальну твердість, лужність, мінералізацію, вміст розчиненого кисню та перманганатну окисність води. Визначити тип води, провести біотехнологічну інтерпретацію результатів з оцінкою придатності води та сформулювати загальний висновок.

Таблиця 1

Вихідні експериментальні дані для розрахунку

<b>Показник</b>	<b>Отримані дані</b>
Температура	18,4 °C
pH	7,62
Електропровідність	512 мкСм/см
Об'єм проби води	100 мл
Об'єм ЕДТА	8,4 мл
Концентрація ЕДТА	0,01 моль/л
Об'єм HCl	3,2 мл
Концентрація HCl	0,1 моль-екв/л
Об'єм Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кисень)	6,5 мл
Концентрація Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025 моль-екв/л
Об'єм KMnO <sub>4</sub> (окисність)	4,1 мл
Концентрація KMnO <sub>4</sub>	0,01 моль-екв/л

### Розрахунок.

1. Загальну твердість води розраховуємо за формулою (1). Попередньо переведемо молярну концентрацію ЕДТА в молярну концентрацію еквівалента. Як відомо  $C_H = C \cdot z$ , де  $z$  - заряд йонів, що обумовлюють твердість води, а саме йони Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup>. Тому  $C_H(\text{ЕДТА}) = C \cdot z = 0,01 \cdot 2 = 0,02$  моль-екв/л. Тоді твердість води:

$$T = \frac{V_{\text{ЕДТА}} \cdot C_H(\text{ЕДТА}) \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8,4 \cdot 0,02 \cdot 1000}{100} = 1,68 \text{ ммоль-екв/л.}$$

Можемо зробити висновок, що вода м'яка, оскільки твердість води знаходиться в межах до 3 ммоль-екв/л.

2. Лужність води розраховуємо за формулою (2):

$$Л = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{H}}(\text{HCl})}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 = \frac{3,2 \cdot 0,1}{100} \cdot 1000 = 3,2 \text{ ммоль-екв/л.}$$

Якщо провести перерахунок на кальцій карбонат  $\text{CaCO}_3$ , то лужність отримаємо в мг/л:

$$Л_K = Л \cdot M_E(\text{CaCO}_3) = 3,2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100 = 160 \text{ мг/л.}$$

Отже, вода має помірну карбонатну лужність або буферність.

3. Мінералізацію води за електропровідністю розраховуємо за формулою (3)  $\text{TDS} = 512 \cdot 0,65 = 333 \text{ мг/л.}$

Робимо висновок, що вода слабомінералізована, прісна, оскільки мінералізація менше 1000 мг/л.

4. Розчинений кисень у воді розраховуємо за формулою (4):

$$\text{O}_2 = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{6,5 \cdot 0,025 \cdot 8 \cdot 1000}{100} = 13 \text{ мг/л}$$

Отже, дана вода містить високу концентрацію кисню, а тому має добру аерацію та низький вміст органічних речовин.

5. Перманганатну окисність води розраховуємо за формулою (5):

$$X = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4,1 \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{100} = 3,28 \text{ мг O}_2/\text{л.}$$

Результати свідчать про низький вміст органічних речовин, тобто вода чиста (для чистих поверхневих водойм величина окисності коливається в межах 2...8 мг $\text{O}_2$ /л).

Отримані результати основних фізико-хімічних показників води наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Показник	Результат	Оцінка води
Температура	18,4 °С	нормальна
pH	7,62	слабколужна
Твердість	1,68 ммоль-екв/л	м'яка
Лужність	3,2 ммоль-екв/л	помірна
Мінералізація	333 мг/л	прісна, слабомінералізована
Вміст кисню	13 мг/л	високий
Окисність	3,28 мг O <sub>2</sub> /л	низька

Отже, вода характеризується слабколужною реакцією, низькою мінералізацією, високим вмістом кисню, низьким органічним забрудненням. Така вода придатна для біотехнологічного використання, а саме: для біоочисних систем, для культивування мікроводоростей та вирощування гідробіонтів. Проте потребує коригування по твердості для окремих біопроектів та контролю деяких мікробіологічних показників.

### Завдання для розрахунку

Розрахувати основні фізико-хімічні показники води. Визначити тип води, провести біотехнологічну інтерпретацію результатів з оцінкою придатності води та сформулювати загальний висновок. Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

№ з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t, °С	18	17	20	16	21	19	22	23	15
pH	7,5 5	7,4	7,8	7,32	6,8	8,4	7,6	8,2	6,5
ЕП, мкСм/см	540	460	690	380	720	500	410	1250	320
V <sub>ЕДТА</sub> , мл	8,6	7,9	9,8	6,5	10,4	7,2	11,2	6,9	9,0

$C_{\text{ЕДТА}}$ , моль/л	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$V_{\text{HCl}}$ , мл	3,4	2,8	4,5	2,2	4,8	3,0	5,2	6,0	2,5
$C_{\text{H}}(\text{HCl})$ , моль-екв/л	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл	6,4	7,2	5,9	7,8	5,5	7,5	6,0	4,5	8,1
$C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , моль-екв/л	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	5,4	4,4	5,8	6,3	7,4	3,3	4,8	6,5	6,8
$C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4)$ , моль-екв/л	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	100	100	100	100	100	100	100	100	100

### Запитання для самостійної роботи

1. Характеристика основних фізико-хімічних показників природних вод.
2. Класифікація природних вод за мінералізацією та її вплив на біохімічні процеси.
3. Взаємозв'язок твердості води та біотехнологічних процесів.
4. Причини зміни концентрації розчиненого кисню у природних водах. Визначення розчиненого кисню у воді.
5. Окисність води, показники окисності води. Визначення перманганатної окисності води.
6. Лужність природної води. Види лужності та визначення лужності.
7. Кислотність води, класифікація вод за величиною рН.
8. Фізико-хімічні показники якості води та їх оцінка для біотехнологічних процесів.

## ПРАКТИЧНА РОБОТА 2. ОЦІНКА ПРИДАТНОСТІ ВОДИ ЗА ПОКАЗНИКОМ рН ТА БУФЕРНОЇ ЄМНОСТІ

**Мета роботи:** визначення активної реакції середовища та буферної ємності різних зразків води та оцінити їх придатність для використання в біотехнологічних процесах.

Активна реакція води або ступінь кислотності чи лужності води кількісно характеризується концентрацією йонів Гідрогену  $H^+$  чи гідроксид-йонів  $OH^-$ , а точніше величиною водневого показника рН (активна кислотність) та гідроксидного показника рОН (активна лужність).

Стале значення рН є важливим показником нормального перебігу різних фізико-хімічних та біологічних процесів у воді. Саме присутність у воді буферних систем забезпечує стале значення рН води, в тому числі різних природних водойм. У природних водах буферні системи відіграють ключову роль у підтримці стабільності рН, що є важливим для забезпечення життєдіяльності водних екосистем та для придатності водної системи для використання в біотехнологічних процесах.

**Буферні системи** – це розчини, які здатні підтримувати відносно стале значення рН при розведенні розчинів та додаванні невеликої кількості кислот або лугів.

Характеристикою буферних розчинів є величина **буферної ємності**  $\pi$ . Вона визначається кількістю моль еквівалентів сильної кислоти або луку, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити рН розчину на одиницю. Визначають буферну ємність титруванням води сильною кислотою (для визначення кислотної буферності) або лугом (для визначення лужної буферності) та розраховують за формулою

$$\pi = \frac{C_H(\text{кисл}) \cdot V(\text{кисл})}{\Delta pH \cdot V_{\text{води}}} \quad \text{або} \quad \pi = \frac{C_H(\text{лугу}) \cdot V(\text{лугу})}{\Delta pH \cdot V_{\text{води}}}, \quad (6)$$

де  $C_H(\text{кисл})$ ,  $C_H(\text{лугу})$  – молярні концентрації еквівалентів кислоти та луку, моль-екв/л;  $V(\text{кисл})$ ,  $V(\text{лугу})$  – об'єми

кислоти та лугу, витрачений на титрування проби досліджуваної води, л;  $\Delta pH$  – зміна pH води в результаті титрування.

Величина буферної ємності характеризує здатність води протистояти зміні pH при додаванні агресивних реагентів. Отже, контроль кислотності та стабільності середовища є критично важливим у біотехнології – від культивування мікроорганізмів до очищення стічних вод.

### Приклад розрахунку буферної ємності води

**Завдання.** За результатами експериментальних даних розрахувати буферну ємність зразка водопровідної води та оцінити їх придатність для використання в біотехнологічних процесах.

Вихідні дані:  $V_{H_2O} = 100$  мл,  $pH_0 = 7,4$ ,  $pH_K = 6,4$ ,  
 $C_H(HCl) = 0,1$  н.,  $V(HCl) = 1,2$  мл.

#### Розрахунок.

Буферну ємність розраховуємо за формулою (6)

$$\pi = \frac{C_H(HCl) \cdot V(HCl)}{\Delta pH \cdot V_{\text{води}}} = \frac{0,1 \cdot 0,0012}{1 \cdot 0,1} = 0,0012 \text{ моль/л.}$$

**Висновок.** Отримане значення буферної ємності  $\pi = 1,2$  ммоль/л вказує на те, що вода має природну карбонатну буферну систему. Це добре для культивування мікроорганізмів, оскільки середовище не буде миттєво закислюватися під час їхнього росту, проте для точних аналітичних досліджень таку воду використовувати не можна без очищення.

### Завдання для розрахунку

За результатами експериментальних даних розрахувати буферну ємність зразка води та оцінити їх придатність для використання в біотехнологічних процесах. Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

№ з./п.	Тип води	$V_{H_2O}$ , мл	Титрант $C_{титр} = 0,1 \text{ M}$	Об'єм титранту $V_{титр}$ , мл	$\Delta pH$
1	Артезіанська	100	HCl	1,8	1
2	Ставкова	50	NaOH	0,9	0,8
3	Очищена стічна	100	HCl	3,5	1
4	Мінеральна	100	HCl	2,2	0,5
5	Конденсат	200	NaOH	0,2	1,2
6	Артезіанська	150	HCl	3,2	1,5
7	Ставкова	250	NaOH	5,3	1,2
8	Очищена стічна	150	HCl	6,5	1
9	Мінеральна	150	HCl	3,7	0,8
10	Конденсат	250	NaOH	0,6	1,4

### Завдання для самостійної роботи

#### I. Розв'язати задачі.

1. А) Концентрація йонів  $H^+$  в воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  
Визначити pH та pOH води.

Б) pH води 8. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в такій воді.

2. А) Концентрація йонів  $OH^-$  у воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ .  
Чому дорівнює pH та pOH такої води.

Б) pOH водного розчину 11. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$ .

3. А) Концентрація йонів  $H^+$  в воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .  
Визначити pH та pOH води.

Б) pH води 9. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в такій воді.

4. Концентрація йонів  $H^+$  в воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Визначити рН та рОН води.

Б) рН води 4. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в такій воді.

5. А) Концентрація йонів  $H^+$  воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Чому дорівнює рН та рОН такого водного середовища.

Б) рН водного середовища 8. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$ .

6. А) Концентрація йонів  $OH^-$  у воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Чому дорівнює рН та рОН такої води.

Б) рН ґрунту дорівнює 5. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в цьому ґрунтовому розчині.

7. А) Концентрація йонів  $H^+$  в ґрунтовому розчині дорівнює  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Визначити рН та рОН такого розчину.

Б) рОН ґрунтового розчину 10. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$ .

8. А) Концентрація йонів  $H^+$  в ґрунтовому розчині дорівнює  $1 \cdot 10^{-9}$  моль/л. Визначити рН та рОН такого розчину.

Б) рН ґрунтового розчину 10. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в такому розчині.

9. Концентрація йонів  $H^+$  в воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-10}$  М. Визначити рН та рОН води.

Б) рН води 3. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в такій воді.

10. Концентрація йонів  $H^+$  в воді дорівнює  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Визначити рН та рОН води.

Б) рН води 12. Яка концентрація йонів  $H^+$  та  $OH^-$  в такій воді.

## **II. Дати відповіді на запитання**

1. Активна реакція води – важливий показник якості води та її вплив на біохімічні процеси у водоймах.

2. Методи визначення рН води.

3. Буферні системи природних вод.

4. Буферна ємність. Методи визначення буферної ємності.

5. Значення буферної ємності та її значення в біотехнології.

6. Які сполуки забезпечують буферну ємність водопровідної води?

7. Як зміна температури впливає на визначення рН води?

8. Чому для культивування дріжджів та бактерій важливо мати високу буферну ємність середовища?

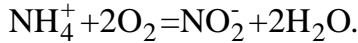
### ПРАКТИЧНА РОБОТА 3. БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЕВТРОФІКАЦІЯ ВОДОЙМ

**Мета роботи:** Аналіз сполук Нітрогену ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) та Фосфору ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Оцінка ризику евтрофікації та значення біогенів у біотехнологічних системах та аквакультури.

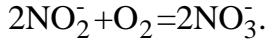
**Біогенні елементи** (N, P, Si, C), необхідні для життєдіяльності організмів. Саме вони визначають інтенсивність первинної продукції у водних екосистемах. Надлишкове надходження цих елементів спричиняє евтрофікацію водойми. Евтрофікація – це процес збагачення водойм поживними речовинами, що призводить до надмірного росту водоростей – «цвітіння» води, тобто масового розвитку фітопланктону, зниження концентрації розчиненого кисню у водоймі, порушення гідробіологічного балансу та деградації екосистеми. Відповідно до закону лімітуючого фактора Лібіха, розвиток організмів обмежується тим елементом, який перебуває у мінімальній кількості. Зазвичай для прісних водойм це Фосфор (P), для морських – Нітроген (N).

Нітрогеновмісні речовини ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) у водних системах утворюються у більшості випадків внаслідок розкладу різноманітних білкових сполук, які потрапляють зі стічними водами. Відтак це може свідчити про забруднення води.

Розчинений у воді амоніак окиснюється киснем повітря у нітрити та нітрати. Цей процес називається нітрифікація — мікробіологічний процес окиснення амоніаку до нітритної кислоти або її самої далі до нітратної кислоти. Він відбувається в присутності кисню під дією бактерій і проходить в дві фази. Перша фаза – перехід  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_2^-$  здійснюється під дією бактерій-нітрифікаторів (*Nitrosomonas*):



Друга фаза – окиснення нітритних йонів під дією інших бактерій (*Nitrobacter*) в нітратні  $\text{NO}_3^-$ :



Кількісне визначення  $\text{NH}_4^+$  проводять за допомогою реактива Несслера фотоколориметричним методом вимірюючи оптичну густина води при довжині хвилі 410 нм.

Нітрити  $\text{NO}_2^-$  та нітрати  $\text{NO}_3^-$  у воді визначають за допомогою реактиву Грисса та дифеніламіну відповідно фотоколориметричним методом вимірюючи оптичну густина води при довжині хвилі 540 нм.

У воді Фосфор може бути присутній у різних формах – у вигляді ортофосфатної кислоти та її йонів, переважно  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Кількісне визначення  $\text{PO}_4^{3-}$  проводять за допомогою молібденового реактива (амоній молібденовокислий) фотоколориметричним методом вимірюючи оптичну густина води при довжині хвилі 690 нм.

Для розрахунку вмісту біогенних елементів у воді використовують калібрувальні рівняння для визначення концентрації кожного йону (мг/л), а саме:

- для катіону амонію  $C(\text{NH}_4^+) = 1,2D + 0,005$ ; (7)

- для нітрит-йонів  $C(\text{NO}_2^-) = 0,85D + 0,002$ ; (8)

- для нітрат-йонів  $C(\text{NO}_3^-) = 0,9D + 0,003$ ; (9)

- для ортофосфат-йонів  $C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,75D + 0,001$ , (10)

де D – значення оптичної густини досліджуваної води для кожного йону.

### Приклад розрахунку вмісту біогенних елементів у воді

**Завдання.** За результатами експериментальних даних значень оптичної густини розрахувати концентрації біогенних елементів ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) у воді, обчислити сумарний вміст мінерального Нітрогену, визначити співвідношення N:P ,

оцінити рівень трофності водойми та встановити ризик розвитку евтрофікації.

Експериментальні дані:

Показник	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
Оптична густина, D	0,310	0,240	0,420	0,380

### Розрахунок.

Для розрахунку вмісту біогенних елементів у воді використовують калібрувальні рівняння для визначення концентрації кожного йону за формулами (7–10):

$$C(\text{NH}_4^+) = 1,2D + 0,005 = 1,2 \cdot 0,31 + 0,005 = 0,377 \text{ мг/л};$$

$$C(\text{NO}_2^-) = 0,85D + 0,002 = 0,85 \cdot 0,24 + 0,002 = 0,206 \text{ мг/л};$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 0,9D + 0,003 = 0,9 \cdot 0,42 + 0,003 = 0,381 \text{ мг/л};$$

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,75D + 0,001 = 0,75 \cdot 0,38 + 0,001 = 0,286 \text{ мг/л}.$$

Сумарний вміст нітрогеновмісних речовин, тобто вміст мінерального Нітрогену:

$$N_{\text{МН}} = C(\text{NH}_4^+) + C(\text{NO}_2^-) + C(\text{NO}_3^-) = 0,377 + 0,206 + 0,381 = 0,964 \text{ мг/л}.$$

Співвідношення мінерального Нітрогену до мінерального Фосфору:

$$N_{\text{МН}} : P = 0,964 : 0,286 = 3,37 : 1.$$

Оптимальне співвідношення для збалансованого розвитку фітопланктону  $\approx 16:1$ . Отримане значення свідчить про азотне лімітування.

Для перерахунку концентрації нітрогено- та фосфоровмісних речовин у моль/л необхідно скористатись

формулою  $C_M = \frac{C}{M}$ , де M – молярна маса йону, г/моль;  $C_M$  – молярна концентрація, моль/л.

Молярні концентрації відповідних йонів:

$$C_M(\text{NH}_4^+) = \frac{C(\text{NH}_4^+)}{M(\text{NH}_4^+)} = \frac{0,377 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 2,094 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л ;}$$

$$C_M(\text{NO}_2^-) = \frac{C(\text{NO}_2^-)}{M(\text{NO}_2^-)} = \frac{0,206 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{46 \text{ г/моль}} = 4,478 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л ;}$$

$$C_M(\text{NO}_3^-) = \frac{C(\text{NO}_3^-)}{M(\text{NO}_3^-)} = \frac{0,381 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{62 \text{ г/моль}} = 6,145 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л ;}$$

$$C_M(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{C(\text{PO}_4^{3-})}{M(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{0,286 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{95 \text{ г/моль}} = 3,011 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л .}$$

**Висновок:** Результати розрахунку вказують на підвищені концентрації мінеральних форм Нітрогену (сумарний вміст нітрогеновмісних речовин складає 0,964 мг/л). Співвідношення  $N_{\text{МНН}}:P$  складає 3,37:1, що значно нижче 16:1 і вказує на азотне лімітування. Тому досліджувана вода має ознаки евтрофікації. Високий вміст біогенів є причиною інтенсивного «цвітіння» води, що призводить до зниження прозорості та потенційного дефіциту розчиненого кисню у нічний час. Можливі джерела забруднення: аграрні стоки, побутові стоки, мийні засоби.

### Завдання для розрахунку

За результатами експериментальних даних значень оптичної густини розрахувати концентрації біогенних елементів ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) у воді, обчислити сумарний вміст мінерального Нітрогену, визначити співвідношення N:P , оцінити рівень трофності водойми та встановити ризик розвитку евтрофікації. Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці 5.

Таблиця 5

№ вар.	Тип води	Значення оптичної густини, D			
		$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
1	Річка в межах міста (помірно забруднена вода)	0,15	0,12	0,28	0,2
2	Сільський ставок (після внесення добрив)	0,54	0,45	0,82	0,6
3	Річка в межах міста (злив дощової води)	0,1	0,12	0,35	0,25
4	Стічна вода м'ясокомбінату (після очищення)	0,15	0,05	0,5	0,95
5	Артезіанська свердловина (контроль)	0,015	0,01	0,08	0,02
6	Накопичувальна ємність ТЕС	0,1	0,2	0,4	0,3
7	Річка в селі (слабко забруднена вода)	0,09	0,06	0,14	0,11
8	Сільський ставок (після внесення амонію)	0,48	0,1	0,2	0,25
9	Сільський ставок (після внесення фосфатних добрив)	0,07	0,05	0,09	0,42
10	Стічна вода хімічного підприємства (після очищення)	0,01	0,04	0,45	0,3

### Запитання для самостійної роботи

1. Біогенні елементи природних вод та їх значення для водойми.
2. Процеси нітрифікації та денітрифікації.
3. Евтрофікація водойми, її стадії.
4. Біотехнологічні методи зменшення евтрофікації водойми.

5. Чому фосфор є ключовим фактором «цвітіння» водойми?
6. Як визначають у воді нітрогеновмісні речовини (амоній, нітрити, нітрати)?
7. В результаті якої біохімічної реакції утворюються у природних водах нітрити та нітрати?
8. Які форми Фосфору присутні у природних водах?
9. Як визначають у воді фосфат-йони?
10. Використання коагулянтів для мінімізації евтрофікації водойми.

## **ПРАКТИЧНА РОБОТА 4. ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДІ**

**Мета роботи:** Оцінка токсикологічного стану води та впливу на мікроорганізми і біоінженерні системи.

**Важкі метали** — це хімічні елементи з високою атомною масою та густиною, які можуть накопичуватися в живих організмах і викликати токсичні ефекти. До найбільш поширених важких металів-забруднювачів води належать: свинець (Pb), кадмій (Cd), мідь (Cu), цинк (Zn), ртуть (Hg). Важкі метали мають здатність до біоаккумуляції. У біотехнології вони виступають як інгібітори: зв'язуються з сульфгідрильними (–SH) групами білків, що призводить до денатурації ферментів та загибелі активного мулу або чистих культур. Навіть у малих концентраціях вони можуть бути небезпечними для екосистем та здоров'я людини. Тому важливим є контроль їхнього вмісту у природних та питних водах.

Оцінка токсикологічного стану води та впливу важких металів — це процес визначення того, як такі метали впливають на мікроорганізми, біоінженерні системи, екосистеми та здоров'я людини. Для проведення такої оцінки спочатку необхідно порівняти концентрації металів у воді з нормативними даними, а саме зі значення ГДК (гранично допустима концентрація), розраховуючи коефіцієнт безпеки К

кожного йону або кратність перевищення ГДК та індекс забрудненості води (ІЗВ) за кожним йоном. Цей показник дозволить визначити, наскільки забрудненою є вода порівняно з нормативами і показує у скільки разів фактична концентрація вища за норму. При наявності у воді декількох йонів важких металів необхідно оцінити сумарний їх вплив, тобто сумарний показник токсичності та ступінь пригнічення (інгібування) І (%) росту і зробити висновок щодо придатності такої води для біотехнології.

**Коефіцієнт небезпеки або кратність перевищення ГДК** розраховують за формулою:

$$K = \frac{C_i}{C_{ГДК}}, \quad (11)$$

де  $C_i$  – концентрація йону важкого металу у воді, мг/л;  $C_{ГДК}$  – гранично допустима концентрація йону у воді, мг/л.

Оскільки присутність у воді декількох йонів металів підсилює дію один одного на стан води, то їх сумарний ефект може бути адитивним (синергічним). Тому токсикологічна оцінка за сумарним показником токсичності розраховують за формулою:

$$\sum \frac{C_i}{C_{ГДК}} \leq 1. \quad (12)$$

Якщо сумарний показник токсичності більший за одиницю, то це вказує на потенційну токсичність води та на антропогенне навантаження водойми.

**Індекс забрудненості води (ІЗВ)** – це середнє арифметичне значення перевищення ГДК для всіх показників і розраховується за формулою:

$$ІЗВ = \frac{1}{n} \sum \frac{C_i}{C_{ГДК}}, \quad (13)$$

де  $n$  – кількість показників, що використовуються для розрахунку ІЗВ (зазвичай беруть 6 основних показника).

За величинами розрахованих ІЗВ виконується оцінка якості води. При цьому виділяють сім класів якості води індексом забрудненості води:

- I – дуже чиста ( $IЗВ \leq 0,3$ ), вода високої якості, практично без забруднень;
- II – чиста ( $0,3 < IЗВ \leq 1,0$ ), вода придатна для більшості потреб;
- III – помірно забруднена ( $1,0 < IЗВ \leq 2,5$ ), вода потребує очищення для певних господарських потреб;
- IV – забруднена ( $2,5 < IЗВ \leq 4,0$ ), вода з підвищеним вмістом забруднюючих речовин;
- V – брудна ( $4,0 < IЗВ \leq 6,0$ ); вода з високим вмістом забруднюючих речовин;
- VI – дуже брудна ( $6,0 < IЗВ \leq 10,0$ ); вода з дуже високим вмістом забруднюючих речовин;
- VII – надзвичайно брудна ( $IЗВ > 10,0$ ), вода не придатна для будь якого користування.

**Ступінь пригнічення (інгібування) I (%)** в біоінженерії дозволяє оцінити та спрогнозувати придатність реальної стічної води для культивування та «виживання» мікробної культури. Його розраховують за формулою:

$$I(\%) = \frac{C_i}{C_{ГДК}} K_{ТОКС} \cdot 100\%, \quad (14)$$

де  $K_{ТОКС}$  – коефіцієнт відносної токсичності конкретного металу. Визначають  $K_{ТОКС}$  на основі токсикологічних експериментів і вони відображають хімічну природу металу. Для біотехнологічних розрахунків ці коефіцієнти беруться з державних санітарних норм і правил.

Для оцінки придатності води розраховують сумарне інгібування. Саме на основі цього показника в біотехнологічних процесах приймається рішення: запускати процес, зупиняти його чи додавати стадію очищення. У біоінженерії використовують шкалу оцінки стану біосистеми, наведену в таблиці 6.

Таблиця 6

Оцінка стану біосистеми за показником ступеня пригнічення

Значення І(%)	Стан біосистеми	Характеристика впливу	Необхідні інженерні заходи
0 – 10%	Норма (Адаптація)	Мікроорганізми активні. Метали зв'язуються екзополісахаридами без шкоди для метаболізму.	Моніторинг; додаткове очищення не потрібне.
10 – 30%	Помірне інгібування	Спостерігається «лаг-фаза» (затримка росту). Знижується швидкість споживання субстрату та кисню.	Введення сорбентів (активоване вугілля, цеоліти) або розбавлення стоків.
30 – 50%	Критичне пригнічення	Масова денатурація ферментів. Біомаса втрачає здатність до флокуляції (осадження).	Термінова зупинка подачі води; реагентне осадження металів.
Понад 50%	Летальний стан (Токсичний шок)	Повна зупинка метаболізму, лізис (руйнування) клітин. Біореактор "гине".	Повна заміна біомаси та промивка системи.

## Приклад розрахунку оцінки токсикологічного впливу важких металів та придатності стічної води для біотехнологічних процесів

**Завдання.** На біотехнологічне підприємство надходить вода з певним вмістом важких металів. За знаннями концентрацій металів розрахувати кратність перевищення ГДК за кожним металом, обчислити ІЗВ, ступінь пригнічення (інгібування) І (%) та зробити висновок про токсикологічний вплив важких металів на воду та оцінити придатність її для біотехнологічних процесів. Навести коротку характеристику небезпечного впливу вказаних металів на воду та мікроорганізми.

Експериментальні дані:

Метал	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Концентрація, мг/л	0,02	0,05	0,01
ГДК, мг/л	1,0	0,01	0,001

### Розрахунок.

1. Розрахунок кратності перевищення ГДК за кожним йоном проводимо за формулою (11):

$$K_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,02}{1} = 0,02 \text{ рази} - \text{немає перевищення};$$

$$K_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{0,05}{0,01} = 5 \text{ разів} - \text{перевищення};$$

$$K_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{0,01}{0,001} = 10 \text{ разів} - \text{перевищення}.$$

2. Токсикологічну оцінку за сумарним показником токсичності розраховуємо за формулою (12):

$$\sum \frac{C_i}{C_{\text{ГДК}}} = 0,02 + 5 + 10 = 15,02.$$

Сумарне значення 15,02 вказує на дуже значне антропогенне навантаження та на потенційну токсичність води.

3. Розрахунок індексу забрудненості води (ІЗВ) проводимо за формулою (13):

$$ІЗВ = \frac{1}{3}(0,02 + 5 + 10) = 5,01.$$

Оскільки  $ІЗВ = 5,01$ , то така вода класифікується як брудна вода (V клас якості води – брудна  $4,0 < ІЗВ \leq 6,0$ ) і потребує негайної очистки.

4. Ступінь пригнічення (інгібування) I (%) розраховуємо за формулою (14). Коефіцієнти відносної токсичності конкретного металу для біотехнологічних розрахунків взяли з державних санітарних норм і прави:  $K_{ТОКС}(Pb) = 1,5$ ;  $K_{ТОКС}(Cd) = 2,0$ ;  $K_{ТОКС}(Cu) = 1,2$ . Отже, ступінь інгібування, тобто відсоток пригнічення біомаси розраховуємо для кожного металу:

$$\text{для міді: } I(\%) = \frac{0,02}{1 \cdot 100} 1,2 \cdot 100\% = 0,024\%;$$

$$\text{для свинцю: } I(\%) = \frac{0,05}{0,01 \cdot 100} 1,5 \cdot 100\% = 7,5\%;$$

$$\text{для кадмію: } I(\%) = \frac{0,01}{0,001 \cdot 100} 2 \cdot 100\% = 20\%.$$

Сумарне інгібування за всіма металами складає:

$$I(\%)_{СУМ} = 0,024 + 7,5 + 20 = 27,024\%.$$

Отже, отримане значення сумарного інгібування 27,024%, як видно з таблиці 6 свідчить про помірне інгібування. Це досить високе значення і свідчить про перебування біосистеми в стані вираженого токсичного стресу та вказує на суттєве пригнічення основних метаболічних шляхів. Це "верхня межа" помірного інгібування, за якою починаються незворотні

деструктивні процеси. Знижується швидкість споживання субстрату та кисню. Активний мул не загине, але швидкість очищення стічної води впаде. Це призведе до накопичення органіки на виході з очисних споруд. Найбільш небезпечним у такій воді є кадмій, який дає 20% інгібування. Кадмій – високотоксичний важкий метал, який пригнічує ріст, метаболізм та розмноження мікроорганізмів, блокуючи ферментні системи та руйнуючи клітинні структури. Він порушує процеси дихання та синтезу білка, що призводить до загибелі корисної мікрофлори, заміщує Zn у ферментах, руйнує структуру ДНК

Біотехнологічний процес для такої води можливий лише за умови попереднього очищення (детоксикації – реагентне осадження (вапнування) та електрокоагуляція) або використання спеціальних захисних добавок-комплексоутворювачів (біосорбція).

### Завдання для розрахунку

**Завдання.** На біотехнологічне підприємство надходить вода з певним вмістом важких металів. За знаннями концентрацій металів розрахувати кратність перевищення ГДК за кожним металом, обчислити ІЗВ, ступінь пригнічення (інгібування) І (%) та зробити висновок про токсикологічний вплив важких металів на воду та оцінити придатність її для біотехнологічних процесів. Навести коротку характеристику небезпечного впливу вказаних металів на воду та мікроорганізми.

Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці 7.

Таблиця 7

№ з/п	Концентрація йону металу, мг/л				Тип води та біомаси
	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Fe <sub>ЗАГ</sub>	
1	0,05	0,002	0,001	0,8	Артезіанська вода (надлишок заліза); активний мул (аеротенк)

Продовження табл. 7

№ з/п	Концентрація йону металу, мг/л				Тип води та біомаси
	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Fe <sub>ЗАГ</sub>	
2	2,5	0,05	0,015	0,1	Гальванічні стоки; дріжджі <i>Saccharomyces</i>
3	0,2	0,0045	0,005	0,187	Умовно чиста вода; фотосинтезуючі водорості
4	0,1	0,005	0,002	0,15	Умовно чиста річкова вода; молочнокислі бактерії
5	0,8	0,15	0,008	0,5	Міський стік (зливні води); бактерії-деструктори нафти
6	1,2	0,01	0,002	1,5	Технічна вода (старі труби); аеробні целюлозолітики
7	0,2	0,06	0,025	0,1	Умовно чиста вода; культура грибів <i>Aspergillus</i>
8	0,08	0,001	0,003	0,5	Артезіанська вода; денітрифікуючі бактерії
9	2,0	0,07	0,007	0,15	Гальванічні стоки; метаноутворююча спільнота
10	1,1	0,09	0,001	0,9	Технічна вода; нітрифікатори I ступеня

### Запитання для самостійної роботи

1. Який показник використовується для оцінки загального рівня забруднення води кількома речовинами одночасно?
2. До чого призводить явище біоаккумуляції важких металів у трофічних ланцюгах

3. Який біотехнологічний метод найдоцільніше використовувати для видалення металів із води при їх низьких концентраціях

4. Що означає значення ІЗВ = 0.5 для проби стічної води

5. Як за допомогою сульфатвідновлювальних бактерій можна перетворити розчинені іони важких металів у нерозчинні сульфіди? Опишіть умови проведення процесу.

6. Чому гранично допустимі концентрації (ГДК) важких металів для рибогосподарських водойм зазвичай значно суворіші (нижчі), ніж для стічних вод, що надходять на споруди біологічної очистки?

7. Опишіть молекулярний механізм взаємодії йонів  $Pb^{2+}$  із сульфгідрильними групами активного центру ферментів. До якого типу інгібування (оборотне чи необоротне) це належить?

8. Порівняйте ефективність використання живої та інактивованої (сухої) біомаси дріжджів для очищення води від важких металів. Які переваги має інактивована біомаса з інженерної точки зору?

9. Поясніть на прикладі міді та свинцю, чому сумарна токсичність суміші металів часто перевищує просту арифметичну суму їхніх індивідуальних ефектів.

10. Як зміниться сумарний показник інгібування  $I$  (%), якщо в стічній воді одночасно зросте концентрація  $Cd^{2+}$  у 2 рази, а  $Pb^{2+}$  — зменшиться у 2 рази? Обґрунтуйте, використовуючи коефіцієнти відносної токсичності металів.

## **ПРАКТИЧНА РОБОТА 5. РОЗРАХУНКИ СТІЙКОСТІ БУФЕРНИХ СИСТЕМ ПРИРОДНИХ ВОД (КАРБОНАТНО-КАЛЬЦІЄВОЇ ТА СУЛЬФАТНО-КАЛЬЦІЄВОЇ)**

**Мета роботи:** Оцінка стану карбонатно-кальцієвої та сульфатно-кальцієвої систем та визначення придатності води в біоінженерії.

**Буферні системи природних вод** – це здатність водойми підтримувати відносно сталі значення рН при розведенні розчинів та додаванні невеликої кількості кислот або лугів. Це є основою самоочищення водного середовища від антропогенних забруднень. У природних водах буферні системи відіграють ключову роль у підтримці стабільності рН, що є важливим для забезпечення життєдіяльності водних екосистем.

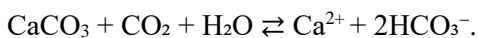
Розрахунок стійкості буферних систем – це основа для розуміння того, чи зможе водойма "пережити" зовнішні впливи (наприклад, кислотні дощі або стічні води) без різкої зміни рН. У біоінженерії це дуже важливо, адже мікроорганізми та гідробіоти дуже чутливі до коливань кислотності. Стабільність карбонатної системи безпосередньо впливає на життєдіяльність мікроорганізмів у біореакторах та на швидкість корозії обладнання.

Найважливішою буферною системою природних вод є карбонатна, яка складається карбонатної кислоти та її солей (гідрогенкарбонатів та карбонатів). Карбонатна кислота у природних водах міститься як у вільному стані, так і у вигляді гідрогенкарбонат та карбонат-йонів, між якими існує рівновага:



Ця система ефективно нейтралізує додані кислоти або основи, підтримуючи стабільний рівень рН у воді. Співвідношення між  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  у воді залежить від рН, що впливає на буферну ємність системи.

Якщо у природній воді присутні йони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , а також твердий  $\text{CaCO}_3$ , то між ними встановлюється карбонатно-кальцієва рівновага:



Присутність у воді йонів  $\text{Ca}^{2+}$  та сульфат-йонів  $\text{SO}_4^{2-}$  зумовлює сульфатно-кальцієву систему, в якій встановлюється така рівновага:



В цій рівноважній системі при певній температурі і тиску величина добутку розчинності ДР ( $\text{CaSO}_4$ ) є сталою.

## I. Розрахунок та оцінка стійкості карбонатно-кальцієвої системи

**Мета розрахунку:** Визначити стабільність води за індексом Ланжелє ( $I_L$ ) та перевірити наявність агресивної карбонатної кислоти.

Ця система базується на рівновазі між розчиненим вуглекислим газом, гідрогенкарбонатами та карбонатами.

1. Визначення індексу насичення Ланжелє  $I_L$ .

Індекс насичення Ланжелє  $I_L$  – це головний показник стійкості води. Він показує, чи є вода агресивною (розчиняє вапняк), стійкою або схильною до відкладення солей, тобто це показник схильності води до утворення накипу або корозії. Його розраховують як різницю між фактичним значенням рН води ( $pH_{\text{ФАКТ}}$ ) та розрахунковим рН насичення ( $pH_S$ ) за формулою:

$$I_L = pH_{\text{ФАКТ}} - pH_S, \quad (15)$$

де  $pH_{\text{ФАКТ}}$  – виміряне значення рН води;  $pH_S$  – значення рН насичення.

рН насичення розраховують за формулою:

$$pH_S = (pK_2 - pDP_{\text{CaCO}_3}) + pCa^{2+} + p\text{HCO}_3^-, \quad (16)$$

де  $pK_2 = -\lg K_2$  – десятковий логарифм константи дисоціації карбонатної кислоти за другим ступенем;

$pDP_{\text{CaCO}_3} = -\lg DP_{\text{CaCO}_3}$  – десятковий логарифм добутку розчинності  $\text{CaCO}_3$ ;  $pCa^{2+} = -\lg[Ca^{2+}]$  – десятковий

логарифм концентрації йонів кальцію;  $p\text{HCO}_3^- = -\lg[\text{HCO}_3^-]$  – десятковий логарифм концентрації гідрогенкарбонат-йонів, які зумовлюють лужність води.

За величинами розрахованих  $I_L$  виконується оцінка стійкості:

- $I_L > 0$  – вода пересичена і схильна до утворення накипу (відкладення  $\text{CaCO}_3$ );
- $I_L = 0$  – вода стабільна (збалансована), така водна система перебуває в рівновазі (стійка);
- $I_L < 0$  – вода агресивна, схильна до корозії (вилуговування), недонасичена карбонатом кальцію (агресивна). Буферна ємність низька.

## 2. Розрахунок агресивної карбонатної кислоти.

Для розрахунку агресивності води тобто здатності розчиняти кальцій карбонат, у біоінженерії та гідрохімії найчастіше використовують порівняння фактичної концентрації вільного вуглекислого газу  $[\text{CO}_2]_{\text{факт}}$  з його рівноважною концентрацією  $[\text{CO}_2]_{\text{рівн}}$ . Рівноважна концентрація вуглекислого газу – це така кількість газу, яка необхідна для того, щоб гідрогенкарбонат-іони  $\text{HCO}_3^-$  залишалися в розчині й не розпадалися з утворенням осаду  $\text{CaCO}_3$ . Значення рівноважної концентрації вуглекислого газу за певної температури води і мінералізації знаходять за довідником.

Агресивна карбонатна кислота  $[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}}$  – це надлишок вільного вуглекислого газу понад рівноважного рівня і визначається за формулою:

$$[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}} = [\text{CO}_2]_{\text{факт}} - [\text{CO}_2]_{\text{рівн}}. \quad (17)$$

На основі розрахунків  $[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}}$  проводиться оцінка класифікації води за вуглекислим газом:

- $[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}} > 0$  – вода є агресивною і здатна розчиняти вапняк та бетон;
- $[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}} = 0$  – вода стабільна (збалансована), така водна система перебуває в карбонатній рівновазі (стабільна рівноважна вода);

➤  $[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}} < 0$  – вода пересичена карбонатами і схильна до випадання осаду (накипоутворююча).

Отже, карбонатно-кальцієва система є основним буфером природних вод, стабілізує рН у межах 6,5–8,5 та визначає лужність.

## **II. Розрахунок та оцінка стійкості сульфатно-кальцієвої системи**

**Мета розрахунку:** Перевірити воду на можливість випадання осаду гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ця система базується на рівновазі між твердою фазою  $\text{CaSO}_4$  та її водним розчином. Ця система менш гнучка, ніж карбонатна, і вступає в дію при високих концентраціях сульфат-йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для розрахунку стійкості сульфатно-кальцієвої системи у гідрохімії найчастіше використовують метод порівняння добутку йонів  $\text{ДР}_{\text{екс}}$  з добутком розчинності гіпсу  $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ . Це дозволяє зрозуміти, чи буде кальцій сульфат випадати в осад, чи система залишатиметься стабільною в розчиненому стані.

Добуток йонів кальцію та сульфат-йонів розраховують за формулою:

$$\text{ДР}_{\text{екс}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}], \quad (18)$$

де  $[\text{Ca}^{2+}]$  та  $[\text{SO}_4^{2-}]$  - молярні концентрації йонів, моль/л.

Значення добутку розчинності гіпсу  $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  за різних температур знаходять з довідника. На основі порівняння добутку йонів  $\text{ДР}_{\text{екс}}$  з добутком розчинності гіпсу  $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  проводиться оцінка стійкості сульфатно-кальцієвої системи:

- якщо  $ДР_{\text{екс}} < ДР_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – вода є агресивною по відношенню до гіпсу, система стійка, осад не утворюється, але буферні властивості обмежені лише розчиненими формами;
- якщо  $ДР_{\text{екс}} > ДР_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – система нестабільна, відбувається кристалізація, вода пересичена йонами, що призведе до активного випадання осаду (гіпсування) на стінках біореакторів або у трубопроводах;
- якщо  $ДР_{\text{екс}} = ДР_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  – система знаходиться у рівноважному стані.

Отже, сульфатно-кальцієва має значно слабшу буферність, бо не так сильно залежить від рН води та не має ступінчастої дисоціації.

### **Приклад розрахунку та оцінка стійкості карбонатно-кальцієвої та сульфатно-кальцієвої систем**

**Завдання.** За основними показниками води оцінити стан карбонатно-кальцієвої та сульфатно-кальцієвої систем та визначити придатність такої води в біоінженерії.

Вихідні дані:

температура води – 8 °С;  $pH_{\text{ФАКТ}} = 8,2$ ;

$[Ca^{2+}] = 18 \text{ мг/л}$ ;  $[HCO_3^-] = 61 \text{ мг/л}$ ;

$[SO_4^{2-}] = 12 \text{ мг/л}$ ;  $[CO_2]_{\text{ФАКТ}} = 1,2 \text{ мг/л}$ .

**Розрахунок.**

#### **I. Розрахунок та оцінка стійкості карбонатно-кальцієвої системи**

1. Розрахунок індексу насичення Ланжельє  $I_L$ .

Знаходимо молярні концентрації йонів та відповідні десяткові логарифми йонів:

$$[Ca^{2+}] = \frac{18 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{40 \text{ г/моль}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \text{ тоді}$$

$$pCa^{2+} = -\lg[Ca^{2+}] = -\lg(4,5 \cdot 10^{-4}) = 3,35;$$

$$[HCO_3^-] = \frac{61 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{61 \text{ г/моль}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \text{ тоді}$$

$$pHCO_3^- = -\lg[HCO_3^-] = -\lg 0,001 = 3.$$

Значення константи ( $pK_2 - pDP_{CaCO_3}$ ) за певної температури знаходимо з довідникової таблиці 8. Для температури 8 °С значення константи ( $pK_2 - pDP_{CaCO_3}$ ) складає 2,69.

Знаходимо рН насичення за формулою (16):

$$pH_S = 2,69 + 3,35 + 3 = 9,04.$$

Індексу насичення Ланжельє  $I_L$  розраховуємо за формулою (15):

$$I_L = pH_{ФАКТ} - pH_S = 8,2 - 9,04 = -0,84.$$

Отже,  $I_L < 0$  - вода корозійно агресивна, недонасичена кальцій карбонатом (здатна розчиняти вапняк).

2. Розрахунок агресивної карбонатної кислоти.

Агресивну карбонатну кислота  $[CO_2]_{агрес.}$  розраховуємо за формулою (17). Рівноважну концентрацію вуглекислого газу  $[CO_2]_{рівн}$  знаходимо з довідника (табл. 9). Для даної води  $[CO_2]_{рівн} = 0,2 \text{ мг/л}$ . Тоді

$$[CO_2]_{агрес.} = [CO_2]_{факт} - [CO_2]_{рівн} = 1,2 - 0,2 = 1 \text{ мг/л}.$$

Отже,  $[CO_2]_{агрес.} > 0$  - вода містить агресивну карбонатну кислоту, що вказує на її здатність розчиняти карбонатні породи.

## II. Розрахунок та оцінка стійкості сульфатно-кальцієвої системи

Знаходимо молярні концентрації йонів кальцію та сульфат-йонів:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{18 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{40 \text{ г/моль}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}}{96 \text{ г/моль}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Розраховуємо добуток йонів за формулою (18):

$$\text{ДР}_{\text{екс}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,25 \cdot 10^{-4} = 5,625 \cdot 10^{-8}.$$

Для порівняння добутку концентрацій знаходимо значення добутку розчинності гіпсу за 8 °С:  $\text{ДР}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ .

Бачимо, що  $5,625 \cdot 10^{-8} < 2,4 \cdot 10^{-5}$  – вода є агресивною по відношенню до гіпсу, система стійка, осад гіпсу не утворюється.

Таким чином, провівши розрахунки можемо зробити такі висновки:

1. За карбонатно-кальцієвою системою – вода нестійка, відповідає слабкому ступеню агресивності, недонасичена кальцій карбонатом ( $I_L = -0,84$ ). Наявність агресивної карбонатної кислоти ( $[\text{CO}_2]_{\text{агрес.}} = 1 \text{ мг/л}$ ) свідчить про те, що вода буде розчиняти вапнякові матеріали і вимивати мінерали з ґрунту, розчиняти бетонні конструкції та викликати корозію металів.

2. За сульфатно-кальцієвою системою – вода є абсолютно стійкою, агресивною відносно до випадання гіпсу, тобто осад гіпсу не випадає. Концентрації йонів кальцію та сульфатів значно нижчі за межу насичення.

3. Рекомендації для біоінженерії: вода потребує стабілізаційної обробки (наприклад, фільтрування через магnezитовий або мармуровий фільтр) для нейтралізації

агресивного вуглекислого газу перед використанням у технічних системах. Для використання в замкнених системах біореакторів вона може потребувати невеликого підлужування для стабілізації рН.

Таблиця 8

Значення константи ( $pK_2 - pDP_{CaCO_3}$ ) за певної температури

t, °C	( $pK_2 - pDP_{CaCO_3}$ )		( $pK_2 - pDP_{CaCO_3}$ )		( $pK_2 - pDP_{CaCO_3}$ )
4	2.78	14	2.58	24	2.40
6	2.73	16	2.54	26	2.36
8	2.69	18	2.50	28	2.33
10	2.65	20	2.47	30	2.30
12	2.61	22	2.43	35	2.22

### Завдання для розрахунку

**Завдання.** За основними показниками води оцінити стан карбонатно-кальцієвої та сульфатно-кальцієвої систем та визначити придатність такої води в біоінженерії.

Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці 9.

Таблиця 9

№	Тип води	t, °C	pH <sub>ФАКТ</sub>	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	[CO <sub>2</sub> ] <sub>ФАКТ</sub> , мг/л	[CO <sub>2</sub> ] <sub>РІВН</sub> , мг/л
1	Гірський потік	10	8,4	25	75	20	1,5	0,2
2	Середня річка (літо)	22	8,3	45	152	35	0,9	0,7
3	Річка (паводок)	10	7,4	30	92	25	8,5	1,5
4	Лісове озеро	18	6,9	25	73	10	14,0	2,9
5	Підземна (грунтова)	12	7,2	95	305	80	22,0	5,1
6	Глибока свердловина	14	6,7	120	427	115	55,0	8,2

Продовження табл. 9

№	Тип води	t, °C	pH <sub>ФАКТ</sub>	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	[CO <sub>2</sub> ] <sub>факт</sub> , мг/л	[CO <sub>2</sub> ] <sub>рівн</sub> , мг/л
7	Водосховище (цвітіння)	24	8,8	38	122	40	0,3	12,5
8	Стічна (після біоочистки)	20	7,5	85	244	160	10,5	18,2
9	Шахтна вода	15	7,1	350	183	1200	28,0	25,5
10	Дренаж (меліорація)	16	7,4	180	366	650	15,0	35,0

### Запитання для самостійної роботи

1. Охарактеризуйте карбонатно-кальцієву система природних вод. Дайте пояснення терміну «стабільність води» з точки зору карбонатно-кальцієвої рівноваги.

2. Поясніть фізичний зміст індекс насичення Ланжелє та про що свідчать його значення.

3. Наведіть класифікацію води за ступенем агресивності води та вкажіть ступінь його впливу на споруди та конструкції.

4. Поясніть утворення накипу при нагріванні в теплообмінниках біореакторів. Наведіть рівняння реакції.

5. Охарактеризуйте сульфатно-кальцієву систему природних вод. Наведіть вираз для добутку розчинності гіпсу.

6. Яка основна відмінність між карбонатно-кальцієвою та сульфатно-кальцієвою буферними системами?

7. За якої умови сульфатно-кальцієва система є нестійкою, а за якої стійкою?

8. Що означає вільна карбонатна кислота та агресивна?

9. Методи підвищення стійкості агресивної води.

10. Як інтенсивний фотосинтез у водоймі вдень впливає на вміст вуглекислого газу та значення Індексу Ланжелє?

## **ПРАКТИЧНА РОБОТА 6.**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ТА РОЗРАХУНКИ ТВЕРДОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД ТА ВМІСТУ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ ТА МАГНІЮ**

**Мета роботи:** Оцінка впливу мінерального складу на утворення накипу в біореакторах.

**Твердість природної води** зумовлена наявністю в ній йонів кальцію та магнію. У природних умовах солі цих катіонів надходять у воду внаслідок взаємодії розчиненого в ній вуглекислого газу з вапняковими породами, хімічного вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом йонів кальцію і магнію є також стічні води підприємств хімічної промисловості, поверхневі стоки із сільськогосподарських угідь, оброблених кальцій- та магнійвмісними добривами.

У воді йони кальцію та магнію зв'язані з різними аніонами – хлоридами, сульфатами, гідрогенкарбонатами, карбонатами тощо. Всі ці солі обумовлюють загальну твердість води. Гідрогенкарбонати магнію та кальцію –  $Mg(HCO_3)_2$ ,  $Ca(HCO_3)_2$  – зумовлюють карбонатну твердість води, а хлориди, сульфати –  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$  – некарбонатну твердість.

Наявність у воді значної кількості солей кальцію та магнію робить непридатною таку воду для технологічних, побутових та господарських цілей. Зокрема, використання твердої води для живлення парових котлів чи у біореакторах призводить до різкого погіршення їх роботи внаслідок утворення накипу, а також до інактивації ферментів або зміни метаболізму мікроорганізмів. Тому виникає необхідність проводити визначення загальної твердості, карбонатної і некарбонатної твердості та вмісту йонів кальцію і магнію у воді з подальшою оцінкою можливості використання такої води в біоінженерії та біотехнології.

Загальну твердість води визначають методом комплексонометричного титрування, який заснований на зв'язуванні йонів кальцію і магнію трилоном Б у комплексні сполуки. Титрування проводять при  $pH=10$ , застосовуючи амоніачну буферну суміш ( $NH_4Cl + NH_4OH$ ). Кінець титрування

фіксують за допомогою індикатора еріохрому чорного Т за зміною забарвлення від вишнево-червоного на синє. За об'ємом трилону Б, витраченого на титрування, визначають загальну твердість води:

$$T_{H_2O} = \frac{C_{H.}(tr) \cdot V_{tr} \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad (\text{ммоль-екв/л}), \quad (19)$$

де  $C_{H.}(tr)$  – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) розчину трилону Б;  $V_{tr}$  – об'єм розчину трилону Б, який витрачений на титрування води, мл;  $V_{H_2O}$  – об'єм води, взятої для аналізу, мл.

Для визначення кальцієвої твердості  $T_{Ca}$  титрування трилоном Б проводять у сильно лужному середовищі при рН=10–12, додаючи натрій гідроксид NaOH, у присутності індикатора мурексиду за зміною забарвлення від малинового до фіолетового. За об'ємом трилону Б, витраченого на титрування, визначають кальцієву твердість води за формулою аналогічною до визначення загальної твердості. Йони магнію при цьому випадають в осад і не титруються.

Магнієва твердість води  $T_{Mg}$  визначається як різниця між загальною і кальцієвою твердістю:

$$T_{Mg} = T_{H_2O} - T_{Ca} \quad (20)$$

Вміст йонів магнію та кальцію розраховують за формулами:

$$C_{Mg^{2+}} = 12,15 \cdot T_{Mg}, \text{ мг/л}; \quad (21)$$

$$C_{Ca^{2+}} = 20,04 \cdot T_{Ca}, \text{ мг/л}. \quad (22)$$

За результатами розрахунків проводиться оцінка впливу твердості води на утворення накипу у біореакторах та на біотехнологічні процеси.

Оцінка впливу твердості води на біотехнологічні процеси наведена в таблиці 10.

## Вплив твердості води на біотехнологічні процеси

Твердість води, ммоль-екв/л	Категорія води	Вплив на біотехнологічні процеси
0 – 1,5	Дуже м'які води	Вода ідеальна для середовищ, не утворюється накип в біореакторах
1,5 – 3,0	М'які води	Вода допустима для більшості культур
3,0 – 6,0	Води середньої твердості	Вода потребує пом'якшення для делікатних ферментацій, можливе утворення накипу
6,0 – 9,0	Тверді води	Вода потребує пом'якшення для всіх біотехнологічних процесів, бо характеризується утворенням значного накипу
>9,0	Дуже тверді води	Непридатна без попередньої підготовки (осмос/іонообмін)

**Приклад розрахунку та оцінка впливу твердості води на утворення накипу та на біотехнологічні процеси**

**Завдання.** За даними комплексонометричного титрування води розрахувати загальну, магнієву та кальцієву твердість води та оцінити вплив твердості на біотехнологічні процеси.

Вихідні дані:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ мл}, \quad V_{\text{тр}}(\text{заг}) = 7,8 \text{ мл},$$

$$C_{\text{H}}(\text{тр}) = 0,05 \text{ н.}, \quad V_{\text{тр}}(\text{Ca}) = 5,5 \text{ мл}.$$

**Розрахунок.**

1. Загальну твердість води визначаємо за формулою (19):

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,05 \cdot 7,8}{100} \cdot 1000 = 3,9 \text{ ммоль-екв/л.}$$

2. Кальцієву твердість води визначаємо аналогічно:

$$T_{\text{Ca}} = \frac{0,05 \cdot 5,5}{100} \cdot 1000 = 2,75 \text{ ммоль-екв/л.}$$

3. За формулою (20) визначаємо магнієву твердість води:  
 $T_{\text{Mg}} = T_{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{Ca}} = 3,9 - 2,75 = 1,15 \text{ ммоль-екв/л.}$

4. Вміст йонів магнію та кальцію розраховуємо за формулами (21) і (22):

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = 12,15 \cdot T_{\text{Mg}} = 12,15 \cdot 1,15 = 13,97 \text{ мг/л;}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 20,04 \cdot T_{\text{Ca}} = 20,04 \cdot 2,75 = 55,11 \text{ мг/л.}$$

Таким чином, вода належить до води середньої твердості  $T_{\text{H}_2\text{O}} = 3,9 \text{ ммоль-екв/л}$ , її використання у біоінженерії та біотехнології буде залежати від конкретного етапу технологічного процесу. Так, при постійному підігріві такої води на сорочках біореакторів та ТЕНах буде накопичуватися карбонатний накип. Це погіршує теплообмін і приводить до перегріву культури або поломки обладнання. Крім того, високий вміст солей твердості створює надлишкову буферну ємність. Це може заважати системі автоматичного контролю рН точно коригувати середовище під час ферментації. Але така вода через високий вміст солей кальцію і магнію, які є необхідними мікроелементами, є придатною для культивування більшості промислових мікроорганізмів (наприклад, ґрунтових бактерій). Відтак, для культивування клітин для виробництва білків чи для вивчення вірусів, раку чи генної інженерії така вода є абсолютно непридатною.

Перед використанням в біотехнологічних процесах таку воду для зменшення твердості потрібно пропустити через катіоніти (для заміни йонів кальцію і магнію у воді на натрій) та систему зворотного осмосу. Після очищення провести повторне титрування трилоном Б, щоб переконатися, що загальна твердість води знизилася до показників  $< 0,2 \text{ ммоль-екв/л}$ .

## Завдання для розрахунку

**Завдання.** За даними комплексонометричного титрування води розрахувати загальну, магнієву та кальцієву твердість води та оцінити вплив твердості на біотехнологічні процеси.

Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці 11.

Таблиця 11

№	Тип води	Витрата трилону Б на загальну твердість $V_{\text{тр}}(\text{заг})$ , мл	Витрата трилону Б на кальцієву твердість $V_{\text{тр}}(\text{Ca})$ , мл
1	Дистильована (після зберігання)	0,4	0,3
2	Вода після йонообмінного фільтра	1,2	0,8
3	Поверхнева вода (річкова)	3,6	2,5
4	Водопровідна вода (м'яка)	5,2	4,0
5	Колодязна вода	10,4	7,2
6	Артезіанська вода	14,0	10,0
7	Технічна вода (неочищена)	18,6	13,5
8	Мінералізована вода (висока твердість)	22,0	16,0
9	Дейонізована вода (тип I)	0,1	0,05
10	Водопровідна вода (середня)	7,5	5,1

## Запитання для самостійної роботи

1. Що таке твердість води? Який принцип лежить в основі комплексонометричного методу визначення твердості води?

2. Які є види твердості води? Чому титрування загальної твердості проводять саме при  $pH=10$ ? Що станеться, якщо середовище буде кислим?

3. Які технологічні проблеми може спричинити використання води з високою твердістю (наприклад,  $T_{H_2O} > 7$  ммоль-екв/л) у системі охолодження біореактора?

4. Які методи підготовки води дозволяють знизити твердість до рівня  $< 0,1$  ммоль/л для потреб лабораторії (поясніть принцип їх дії)?

5. Якими сполуками зумовлені різні види твердості, наведіть формули цих сполук.

6. Наведіть хімічні методи водопом'яшення води з рівняннями відповідних реакцій.

7. У яких одиницях виражається загальна твердість води згідно з сучасними стандартами і як вона пов'язана з молярною концентрацією еквівалента?

8. Які індикатори використовують при визначенні твердості води. Яка їх роль і чому в кінці титрування вони змінюють колір?

9. Як проводять визначення кальцієвої і магнієвої твердості води? Наведіть формули для розрахунків.

10. Які хімічні процеси відбуваються в біореакторах при нагріванні твердої води? Написати відповідні рівняння реакції.

## **ПРАКТИЧНА РОБОТА 7. КОМПЛЕКСНА ГІДРОХІМІЧНА ОЦІНКА ВОДОЙМИ**

**Мета роботи:** Навчитися узагальнювати гідрохімічні дані та робити висновки щодо екологічного стану та можливостей біотехнологічного застосування водойми.

**Комплексна гідрохімічна оцінка водойми** – це аналіз фізико-хімічних показників для визначення якості води, її екологічного стану та придатності для використання у

біоінженерних системах. Вона включає такі основні показники як мінералізація, лужність, твердість, окисність води, визначення класу, групи та типу води.

**Мінералізація води** – це сума всіх знайдених при аналізі мінеральних речовин в мг/дм<sup>3</sup> або г/кг (при сумі більше одного г/кг), які містяться у даній воді або сумою йонів ( $\sum i$ ), тобто сумою всіх видів йонів в мг/дм<sup>3</sup> або г/кг, концентрація яких більша за 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Українським гідрохіміком В. К. Хільчевським у 2003 році була розроблена класифікація природних вод за мінералізацією, в якій враховані сучасні практичні та екологічні вимоги до якості вод, їх використання:

- дуже прісні – менше 0,1 г/дм<sup>3</sup>;
- помірно прісні – 0,1 – 0,6 г/дм<sup>3</sup>;
- прісні з підвищеною мінералізацією – 0,6 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>;
- слабосолоні – 1,0 – 3,0 г/дм<sup>3</sup>;
- середьосолоні – 3,0 – 15,0 г/дм<sup>3</sup>;
- солоні – 15,0 – 35,0 г/дм<sup>3</sup>;
- сильносолоні – 35 – 50 г/дм<sup>3</sup>;
- розсоли – понад 50 г/дм<sup>3</sup>.

**Лужність** визначається сумою еквівалентних концентрацій аніонів слабких кислот (переважно  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ ); ммоль-екв/л.

**Твердість** дорівнює сумі еквівалентних концентрацій катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  у воді; ммоль-екв/л.

**Окисність** – це наявність речовин, що окиснюються; визначається кількістю кисню (мг/л), витраченого на їх окиснення в стандартних умовах; розрізняють перманганатну та дихроматну окисність в залежності від окисника ( $\text{KMnO}_4$  або  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

Природні води на основі хімічного складу поділяють за переважаючими йонами з поділом за кількісним співвідношенням між ними. За переважаючим аніоном природні води поділяють на 3 класи:

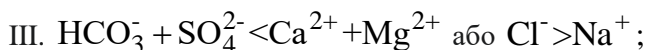
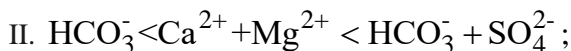
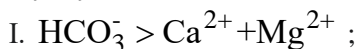
1) гідрокарбонатних та карбонатних вод (більша частина маломінералізованих вод річок, озер, водосховищ та деякі підземні води);

2) сульфатних вод (проміжні між гідрогенкарбонатними та хлоридними водами, що генетично пов'язані з різними осадовими породами);

3) хлоридних вод (високомінералізовані води океану, морів, солоних озер, підземні води закритих структур тощо).

Кожен клас за переважаючим катіоном поділяється на три групи: кальцієву, магнієву та натрієву.

Кожна група в свою поділяється на чотири типи вод, що визначаються співвідношенням між вмістом йонів у відсотках в перерахунку на кількість еквівалента речовини:



### Приклад розрахунку комплексної гідрохімічної оцінки водойми

**Завдання.** За даними результатів хімічного аналізу води з відкритої водойми провести комплексну гідрохімічну оцінку водойми із встановленням типу води за мінералізацією, класу, групи та типу води за співвідношенням еквівалентних концентрацій йонів, а також визначити придатність її для використання у біотехнологічних системах.

Вихідні дані для розрахунку:

Йони	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
Концентрації йонів С, мг/л	80	24	46	244	96	71

#### Розрахунок.

1. Розрахунок мінералізації води – суми всіх йонів у воді:

$$\sum i = 80 + 24 + 46 + 244 + 96 + 71 = 561 \text{ мг/л.}$$

За класифікацією вода помірно прісна.

2. Лужність води (Л) (ммоль-екв/л) в основному зумовлена гідрогенкарбонатами, тому визначаємо еквівалентну концентрацію йонів гідрогенкарбонату:

$$L_{H_2O} = C_E(HCO_3^-) = \frac{C(HCO_3^-)}{M_E(HCO_3^-)} = \frac{244 \text{ мг/л}}{61 \text{ г/моль-екв}} = 4 \text{ ммоль-екв/л}.$$

3. Загальну твердість розраховуємо за формулою:

$$T_{\text{заг}} = \frac{C(Ca^{2+})}{M_E(Ca^{2+})} + \frac{C(Mg^{2+})}{M_E(Mg^{2+})},$$

$$\text{де } M_E(Ca^{2+}) = \frac{M(Ca^{2+})}{2} = \frac{40,08}{2} = 20,04 \text{ г/моль-екв};$$

$$M_E(Mg^{2+}) = \frac{M(Mg^{2+})}{2} = \frac{24,3}{2} = 12,15 \text{ г/моль-екв}.$$

Отже,

$$T_{\text{заг}} = \frac{80}{20,04} + \frac{24}{12,15} = 3,99 + 1,98 = 5,97 \text{ ммоль-екв/л}.$$

За класифікацією твердості – вода середньої твердості.

4. Визначення типу та класу води.

Для встановлення класу води за переважаючим аніоном визначимо спочатку еквівалентні концентрації всіх аніонів:

$$C_E(HCO_3^-) = 4 \text{ ммоль-екв/л};$$

$$C_E(SO_4^{2-}) = \frac{C(SO_4^{2-})}{M_E(SO_4^{2-})} = \frac{96 \text{ мг/л}}{48 \text{ г/моль-екв}} = 2 \text{ ммоль-екв/л};$$

$$C_E(Cl^-) = \frac{C(Cl^-)}{M_E(Cl^-)} = \frac{71 \text{ мг/л}}{35,5 \text{ г/моль-екв}} = 2 \text{ ммоль-екв/л}.$$

Сума еквівалентних концентрацій аніонів  $\sum a$ :

$$\sum a = 4 + 2 + 2 = 8 \text{ ммоль-екв/л}.$$

Розраховуємо частки (%) аніонів у воді:

➤ для  $\text{HCO}_3^-$ :

$$\%(\text{HCO}_3^-) = \frac{C_E(\text{HCO}_3^-)}{\sum a} \cdot 100\% = \frac{4}{8} \cdot 100\% = 50\%;$$

➤ для  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\%(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{2}{8} \cdot 100\% = 25\%$ ;

➤ для  $\text{Cl}^-$ :  $\%(\text{Cl}^-) = \frac{2}{8} \cdot 100\% = 25\%$ .

Оскільки частка  $\text{HCO}_3^-$  складає 50%, то клас води гідрогенкарбонатний (С).

Для встановлення групи води за переважаючим катіоном визначимо еквівалентні концентрації всіх катіонів:

$$C_E(\text{Ca}^{2+}) = 3,99 \text{ ммоль-екв/л};$$

$$C_E(\text{Mg}^{2+}) = 1,98 \text{ ммоль-екв/л};$$

$$C_E(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = \frac{46}{23 + 39} = 0,74 \text{ ммоль-екв/л}.$$

Як видно з розрахунків за переважаючим катіоном - група кальцію (Ca).

Для визначення типу води порівнюємо еквівалентні концентрації катіонів та аніонів і встановлюємо, що тип води II, для якого  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ .

В нашому випадку:

$4 < 3,99 + 1,98 < 4 + 2$  тобто тип II – найбільш поширена вода.

Отже, запишемо формулу води –  $C_{II}^{Ca}$  – вода гідрогенкарбонатного класу, групи кальцію, II типу з загальною твердістю 5,97 ммоль-екв/л (середня твердість) та мінералізацією 561 мг/л (помірно прісна вода).

**Значення для біоінженерії такої води:** дана вода ідеально підходить для більшості прісноводних аквакультур та є сприятливою для біоінженерних цілей, зокрема для біореакторів, оскільки має стале значення рН та не спричиняє надмірного відкладення солей. Оскільки загальна твердість води 5,97 ммоль-екв/л, а лужність 4 ммоль-екв/л, то вода є карбонатно-стабільною. Це добре для біореакторів, бо така вода має високу «буферну ємність» тобто вона чинить опір різким змінам рН при додаванні поживних речовин або виділенні продуктів метаболізму мікроорганізмів. Однак, клас води гідрогенкарбонатний, що має негативний вплив на біоінженерне обладнання обмежує її застосування в теплообмінниках, оскільки при нагріванні відбувається розклад розчинних гідрогенкарбонатів з утворенням накипу на нагрівальних елементах. Тому така вода потребує контролю температури (для запобігання накипу) та використання полімерних матеріалів для тривалої експлуатації систем циркуляції.

### Завдання для розрахунку

**Завдання.** За даними результатів хімічного аналізу води з відкритої водойми провести комплексну гідрохімічну оцінку водойми із встановленням типу води за мінералізацією, класу, групи та типу води за співвідношенням еквівалентних концентрацій йонів, а також визначити придатність її для використання у біотехнологічних системах.

Значення концентрацій йонів у мг/л для розрахунку наведені у таблиці 12.

Таблиця 12

№ з/п	Тип води	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Гірська річка (Карпати)	20	5	10	61	15	10
2	Артезіанська свердловина	120	48	30	427	60	40
3	Приморський лиман	400	1200	9500	180	2500	18000

1	2	3	4	5	6	7	8
4	Ставок (після дощів)	60	20	15	183	40	30
5	Міська річка (скид стоків)	100	36	115	244	240	177
6	Торф'яне озеро	10	3	5	30	10	8
7	Технологічна водойма АЕС	90	30	40	210	110	90
8	Степова річка (Південь)	150	60	250	305	500	450
9	Лісове джерело	45	15	10	152	25	15
10	Дренажні води шахт	250	150	800	122	1800	1200

### Запитання для самостійної роботи

1. Що таке комплексна гідрохімічна оцінка водойми і що вона включає?
2. Дайте характеристику основним гідрохімічним показникам води.
3. Наведіть класифікацію природних вод за мінералізацією.
4. Наведіть класифікацію природних вод за твердістю.
5. Дайте характеристику класам води за переважаючим аніоном.
6. Які два біогенні елементи (у формі аніонів) є головними індикаторами ризику «цвітіння» водойми, що може призвести до загибелі біоінженерного штаму?
7. Вода має Гідрокарбонатний клас (С), групу Кальцію (Са) та тип II. Спрогнозуйте, що станеться з сольовим складом цієї води при проходженні через систему охолодження біореактора з температурою стінок 80°C. Як це змінить загальну мінералізацію води?

8. Наведіть характеристику I типу води та значення такої води для біоінженерії.

9. Наведіть характеристику II типу води та значення такої води в біотехнологічних процесах.

10. Наведіть характеристику III та IV типів води та значення такої води в біотехнологічних процесах.

## ЛІТЕРАТУРА

### Основна література:

1. Хільчевський В. К., Осадчий В. І., Курило С. М. Основи гідрохімії : підручник. Київ : Ніка-Центр, 2012. 312 с.
2. Пелешенко В. І., Хільчевський В. К. Загальна гідрохімія. К. : Либідь, 1997. 384 с.
3. Саблій Л. А., Жукова В. С., Козар М. Ю. Біотехнології очищення води. Лабораторний практикум : навч. посіб. Київ : КПІ ім. Ігора Сікорського, 2022. 53 с.
4. Манековська І. Є., Яцков М. В. Лабораторний практикум «Гідрохімія водойм»: навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2011. 93 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/2163>

### Допоміжна література:

5. Хільчевський В. К., Забокрицька М. Р., Карпюк З. К. Гідрохімія : навчально-методичний комплекс. К. : ДІА, 2025. 244 с.
6. Фаляхова О. А. Водневий показник (рН) природних водойм та чинники, що впливають на його значення. *Студентський вісник НУВГП*. Вип. 2(10). 2018. С. 52–55. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/14065> (Науковий керівник: Мисіна О.І.).
7. Манековська І. Є. Гідрохімія водойм. Інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення для студентів за напрямом підготовки «Водні біоресурси». Рівне : НУВГП, 2007. 159 с.