

НАЗВА СПЕЦІАЛЬНОСТІ КОНКУРСУ: «Техногенна безпека»

ШИФР: НІТРИФІКАЦІЯ

**НАЗВА РОБОТИ: ВПЛИВ СКИДУ СТІНИХ ВОД НА  
НІТРИФІКАЦІЮ В ПРИРОДНИХ ВОДОЙМАХ**

2019 р.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	3
РОЗДІЛ 1 .....	5
НІТРИФІКАЦІЯ – ЧИННИК «САМООЧИЩЕННЯ» ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ ВІД ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ І ПОКАЗНИК РІВНЯ ЇХ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ .....	5
1.1 Вплив нітрифікації – етапу в кругообізі нітрогену в біосфері, на рівень екологічної безпеки природних водойм .....	5
1.2 Біохімічні й мікробіологічні характеристики нітрифікації та вплив на їх активність екологічних чинників .....	7
1.3 Вплив техногенного чинника – скиду стічних вод, на рівень екологічної безпеки природних водойм й активність «самоочищення» від сполук азоту .....	9
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	12
2.1 Об’єкти і методи дослідження .....	12
2.1.1 Об’єкти дослідження .....	12
2.2 Результати та обговорення .....	15
2.2.1 Визначення впливу скиду очищених стічних вод м. Харкова в р.Уди на активність нітрифікації в цій водоймі .....	15
2.2.2 Визначення впливу скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики в р.Сів.Донець на активність нітрифікації в цій водоймі .....	20
ВИСНОВКИ .....	24
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	25

## ВСТУП

Збереження самоочищуючої здатності природних водних об'єктів, запобігання токсифікації і деградації їх екосистем в умовах інтенсивного техногенного навантаження (особливо скиду міських та промислових стічних вод, неочищених зливових стоків з територій промайданчиків, міських і сільських поселень) – глобальна проблема сучасного суспільства. Одним з найважливіших елементів самоочищуючої здатності природних водойм є активність «самоочищення» від сполук азоту – процесу, зумовленого мікробіологічною нітрифікацією.

Нітрифікація – етап кругообігу азоту в біосфері, який здійснюється тільки хемолітоавотрофними бактеріями-нітрифікаторами та архебактеріями, включає дві фази. Перша фаза - окиснення солей амонію до нітритів амонійокислюючими бактеріями (нітрифікаторами I фази), друга - окиснення нітритів в нітрати нітритоокислюючими бактеріями (нітрифікаторами II фази). Присутність у природних водах неорганічних сполук азоту в окиснених формах свідчить про те, що у водному середовищі шляхом нітрифікації йдуть процеси «самоочищення» від сполук азоту, що утворюється в результаті природних процесів, які відбуваються безпосередньо у водоймах, а також містяться у рідких антропогенних і техногенних відходах, що скидаються у природні водойми.

Мікробіологічна нітрифікація дуже чутливий процес до умов оточуючого середовища: концентрації кисню в воді, температури, рН, концентрації органічних і неорганічних сполук та ін. Особливо негативно на її активність впливають органічні сполуки, основним джерелом яких є недостатньо очищені міські та промислові стічні води. Внаслідок пригнічення нітрифікації у водоймах порушується природна динаміка і процеси міграції азотвмісних речовин у воді, посилюються процеси

вторинного забруднення, знижується здатність водойм до самоочищення аж до накопичення токсичних сполук, та виникає загроза евтрофізації.

Проте скид стічних вод є потенційним джерелом не тільки біогенних елементів, важко окиснюваних сполук, важких металів та ін. для річкових водотоків, куди виконується скид очищених стічних вод, а також при скиді стічних вод з біологічних очисних споруді – джерелом мікроорганізмів (в тому числі нітрифікуючих). Отже, стічні води з очисних споруд можуть змінити нітрифікацію і концентрацію нітрифікуючих бактерій в природній водоймі, кінетику нітрифікації і динаміку нітритів, а, отже – змінити екологічне функціонування річки вниз за течією.

Таким чином вплив скиду стічних вод на нітрифікацію в природних водоймах залежить від складу стічних вод та глибини їх біологічної очистки. Забезпечення техногенної безпеки стічних вод для нітрифікації в природних водоймах є актуальною науково-технічною задачею.

Метою роботи є експериментальне визначення активності процесів «самоочищення» за активністю нітрифікації в р. Уди та в р. Сів.Донець на ділянках до та після скиду стічних вод.

Задачі роботи:

Аналіз ролі нітрифікації в кругообізі нітрогену і в рівні екологічної безпеки природних водойм та впливові на цей процес скиду міських та промислових стічних вод;

Експериментальне дослідження нітрифікації (кінетичних та мікробіологічних характеристик) в р. Уди до та після скиду глибоко очищених міських стічних вод (очисні споруди м.Харкова);

Експериментальне дослідження нітрифікації (кінетичних та мікробіологічних характеристик) в р. Сів.Донець до та після скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики;

Експериментальне дослідження складу стічних вод, що скидаються з міських очисних споруд №2 (м. Харків) в р. Сів. Донець, та стічних вод Зміївської паперової фабрики.

## РОЗДІЛ 1

# НІТРИФІКАЦІЯ – ЧИННИК «САМООЧИЩЕННЯ» ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ ВІД ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ І ПОКАЗНИК РІВНЯ ЇХ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ

(аналітичний огляд науково-технічної літератури)

1.1 Вплив нітрифікації – етапу в кругообізі нітрогену в біосфері, на рівень екологічної безпеки природних водойм

Нітроген належить до числа найважливіших біофільних елементів, його біогеохімічний цикл - основний в біосфері (рис. 1.1, 1.2) [1, 2]. У розвинених країнах світу зараз дуже ретельно розглядається проблема вмісту у воді сполук азоту. У Мельбурні 4 – 8 грудня 2016 проведено 7-му Міжнародну конференцію з нітрогенової ініціативи (International Nitrogen Initiative Conference – INI 2016), присвячену впровадженню Міжнародної систему управління нітратами – International nitrate management system (INMS), яка направлена на розуміння позитивних та негативних аспектів нітратного циклу.

Сполуки нітрогену беруть участь у хімічних процесах в атмосфері і впливають на клімат. Зв'язування нітрогену – надзвичайно важлива частина життєвих процесів на нашій планеті. Якщо аміак — первинний продукт фіксації азоту, то окиснення аміаку до азотистої кислоти або її самої далі до азотної кислоти (здійснюваний лише певними видами хемолітоавтотрофних бактерій) — нітрифікація, є другим кроком фіксації азоту..

Нітрифікація дуже важлива для якості води річкових екосистем (в основному забруднені) і організми які займають їх, оскільки вони є невід'ємною частиною біологічного механізму самоочищення річки і беруть участь в азотному циклі. Через вплив цього процесу на зниження концентрації аміаку і поглинання розчиненого кисню, нітрифікація включається в якісне моделювання водних екосистем [3-5].



Рисунок 1.1 – Глобальний цикл нітрогену



Рисунок 1.2 – Роль біоти в кругообігу нітрогену

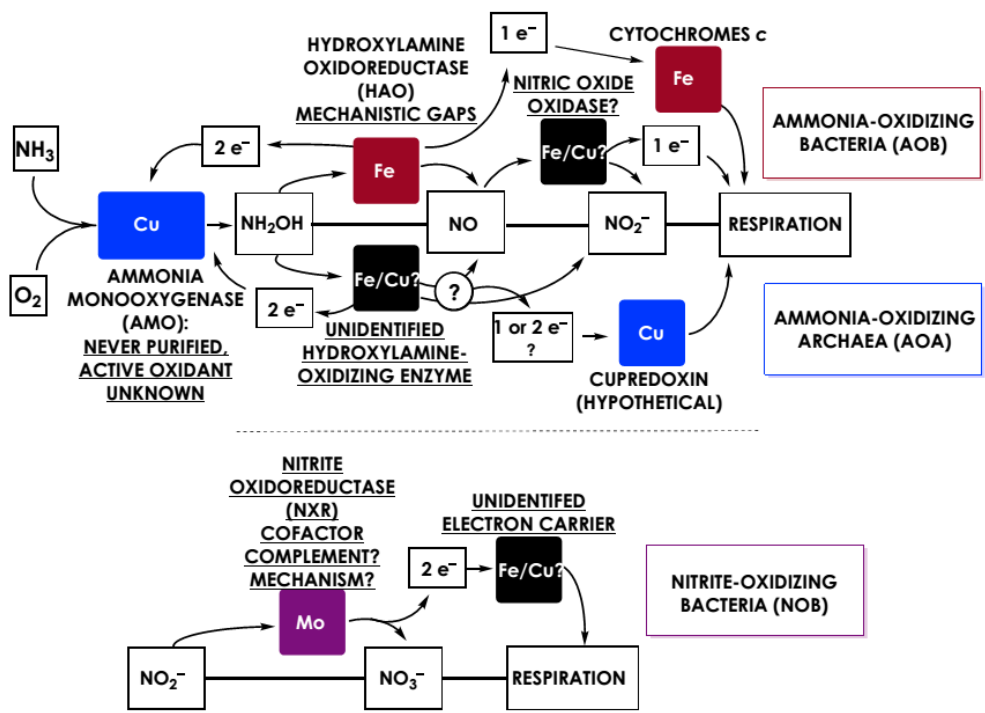


Рисунок 1.3 – Узагальнення сучасного розуміння біохімії нітрифікації (окислення аміаку бактеріями та археями й окислення нітритів бактеріями) [6].

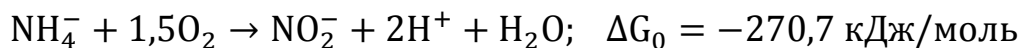
Нітрифікуючі бактерії відіграють головну роль у «самоочищенні» природних водойм від амонійного азоту, який утворюється в результаті природних процесів, що відбуваються безпосередньо у водоймах, а також містяться у рідких антропогенних і техногенних відходах, що скидаються у природні водойми. За наявності в природних водоймах, співвідношенням концентрацій  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  і щільністю нітрифікуючих бактерій можна судити про забруднення води господарсько-побутовими стоками та глибину процесу «самоочищення», що відбувся [6- 8].

1.2 Біохімічні й мікробіологічні характеристики нітрифікації та вплив на їх активність екологічних чинників

Нітрифікуючі мікроорганізми включають як амонійокиснюючі бактерії, так і археї (АОБ і АОА відповідно), які здійснюють 6-електронне

окиснення  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}_2^-$  (нітрифікатори I фази), і нітритоокиснюючі бактерії (НОб, нітрифікатори II фази), які виконують 2- електронне окиснення  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ . Сучасні відкриття в області мікробіологічного окиснення амонію привели до ревізії схем глобального циклу азоту і до додавання нових «гілок» в його окиснювальну частину [2, 6, 9].

Нітрифікація проходить в дві фази, які здійснюються різними мікроорганізмами [1, 2]. Нітрифікуючі бактерії, які приймають участь у процесі нітрифікації, поділяються на дві групи в залежності від окислювального субстрату. Першу фазу здійснюють амонійокислюючі бактерії, окисляючи амоній до нітриту:



Бактерії першої фази нітрифікації представлені чотирма видами мікроорганізмів: *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosolobus* і *Nitrospira*. Нітритоокислюючі бактерії здійснюють другу фазу нітрифікації, шляхом окислення нітритів до нітратів :



Серед бактерій другої фази нітрифікації розрізняють три види мікроорганізмів: *Nitrobacter*, *Nitrospina* і *Nitrococcus*. Нітрифікуючі бактерії - одноклітинні, не утворюють спори. Розмноження таких бактерій відбувається шляхом поділу, тільки у роду *Nitrobacter* спостерігається брунькування.

Нітрифікацію в водних екосистемах можливо виявити не тільки за допомогою мікробіологічних досліджень, а й за динамікою концентрації N- $\text{NH}_4$ , N- $\text{NO}_2$  , N- $\text{NO}_3$  та рН. Оскільки нітрифікація супроводжується утворенням неорганічних кислот (друга фаза –сильної неорганічної кислоти –  $\text{HNO}_3$ ) то рН середовища при цьому знижується.



В природних водоймах нітрифікація відбувається як в водній товщі, так і в верхніх шарах донних відкладень. Цей процес дуже важливий для якості води річкових екосистем (в основному забруднених) і організмів, які мешкають в них, оскільки вони є невід'ємною частиною біологічного механізму самоочищення річки і беруть участь в азотному циклі. Наявність в природних водах сполук азоту в окиснених формах свідчить про те, що у водному середовищі проходять процеси «самоочищення» шляхом нітрифікації [3, 8, 10, 11].

Мікробіологічна нітрифікація дуже чутливий процес до умов оточуючого середовища. Нітрифікаційна активність визначається фізико-хімічними факторами (екологічними чинниками), такими як температура, концентрація кисню і рН. Її швидкість пропорційна концентрації субстрату ( $\text{NH}_4^-$ ) і біомасі мікроорганізмів. Нітрифікація дуже чутлива до наявності органічних речовин, які надзвичайно пригнічують її активність. Найпоширенішим джерелом органічних сполук, що надходять в природні водойми, є недостатньо очищені стічні води [9, 11-13].

1.3 Вплив техногенного чинника – скиду стічних вод, на рівень екологічної безпеки природних водойм й активність «самоочищення» від сполук азоту

Більше половини жителів землі проживає в містах, і з кожним роком відсоток міського населення землі все збільшується. Екологічне благополуччя мегаполісів багато в чому залежить від стану міської річки чи водойми, що приймає стічні води. Міста з числом жителів більше 1 млн. утворюють особливі урбоекосистеми у зв'язку з найвищою щільністю населення і, викликаною цим, навантаженням на екосистему міської водойми. У міських річках найбільш поширеними забруднювачами є важкі метали, токсичні органічні речовини, нітритні та амонійні солі азоту.

В даний час водні об'єкти урбанізованих територій зазнають найбільших техногенні навантаження, так як вони є приймачами стічних вод промислових підприємств (часто досить великих), приміських сільськогосподарських підприємств і комунального господарства, а також неочищених зливових стоків з територій проммайданчиків, міських і сільських поселень. Зазначені стоки мають високий рівень забруднення токсичними для мікро- і макрогідробіонтів речовинами і сполуками біогенних елементів. Внаслідок цього екосистеми водних об'єктів урбанізованих територій евтрофовані, характеризуються значною токсичністю абіотичних компонентів, низькою «самоочищуючою» здатністю. Втрата самоочищуючої здатності призводить до токсифікації і деградації їх екосистем, тому збереження самоочищуючої здатності водних об'єктів – глобальна проблема сучасного суспільства, пов'язана із забезпеченням гідної якості життя і здоров'я населення. Скид стічних вод (особливо недостатньо очищених) зумовлює ризик пригнічення нітрифікації в природних водоймах, а, отже, пригнічення активності «самоочищення» цих водойм від сполук азоту. Цей висновок підтверджували і численні дослідження вітчизняних та закордонних фахівців[13-18].

Проте наразі рід науково-дослідницьких робіт свідчать про те, що протягом останнього десятиліття внаслідок значного поліпшення процесів обробки стічних вод (в першу чергу – біологічної очистки) відмічається позитивний вплив скиду глибоко очищених стічних вод на активність нітрифікації в природних водоймах [12].

Мікробіоценози біологічних очисних споруд здатні здійснювати всі основні стадії кругообігу азоту: азотфіксацію, амоніфікацію, нітрифікацію, асиміляційну й дисиміляційну нітратредукцію. Біологічна нітрифікація в якості масштабної біотехнології застосовується, як кінцева стадія очищення стічної води, коли очищену воду, що містить нітрати, можна скинути у водойму, а в сучасних технологіях для глибокого видалення сполук азоту –

як проміжна стадія, коли вона компонується з наступною біологічною денітрифікацією [14, 18].

Біологічні очисні споруди є потенційним джерелом біогенних елементів а також мікроорганізмів (включаючи нітрифікуючих) для річкових водотоків, куди виконується скид очищених стічних вод. Види й активність мікроорганізмів, присутніх в стічних водах біологічних очисних споруд, можуть відрізнятися від тих, які виявлені в річці вгору за течією, і змінити екологічне функціонування річки вниз за течією [15]. Отже, стічні води з очисних споруд можуть змінити нітрифікацію і збільшити концентрацію нітрифікуючих бактерій в природній водоймі, і як потенційний наслідок – змінити кінетику нітрифікації і динаміку нітритів в межах водної системи [12]. Види і активність мікроорганізмів, які розвиваються в стічних водах біологічних очисних споруд, можуть відрізнятися від тих, які виявляються в річці вгору за течією від скидання стічних вод через те, що автоселеція мікроорганізмів в очисних спорудах відбувається в інших екологічних умовах, ніж в природних водоймах. Тому стічні води, які скидаються з біологічних очисних споруд, можуть суттєво змінити кінетику мікробіологічних процесів (в тому числі тих, що належить до кругообігу азоту) в природній водоймі і концентрацію азотвмісних сполук.

## РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Об'єкти і методи дослідження

#### 2.1.1 Об'єкти дослідження

- Об'єктом експериментальних досліджень були:
- водне середовища в р. Уди на ділянках 500 м до та 500 м після скиду очищених міських стічних вод (рис. 2.1);
- водне середовища в р. Сів. Донець на ділянках 500 м до та 500 м після скиду стічних вод (СВ) Зміївської паперової фабрики (рис. 2.2);
- стічні води Зміївської паперової фабрики (до відстоювання та перед скидом).

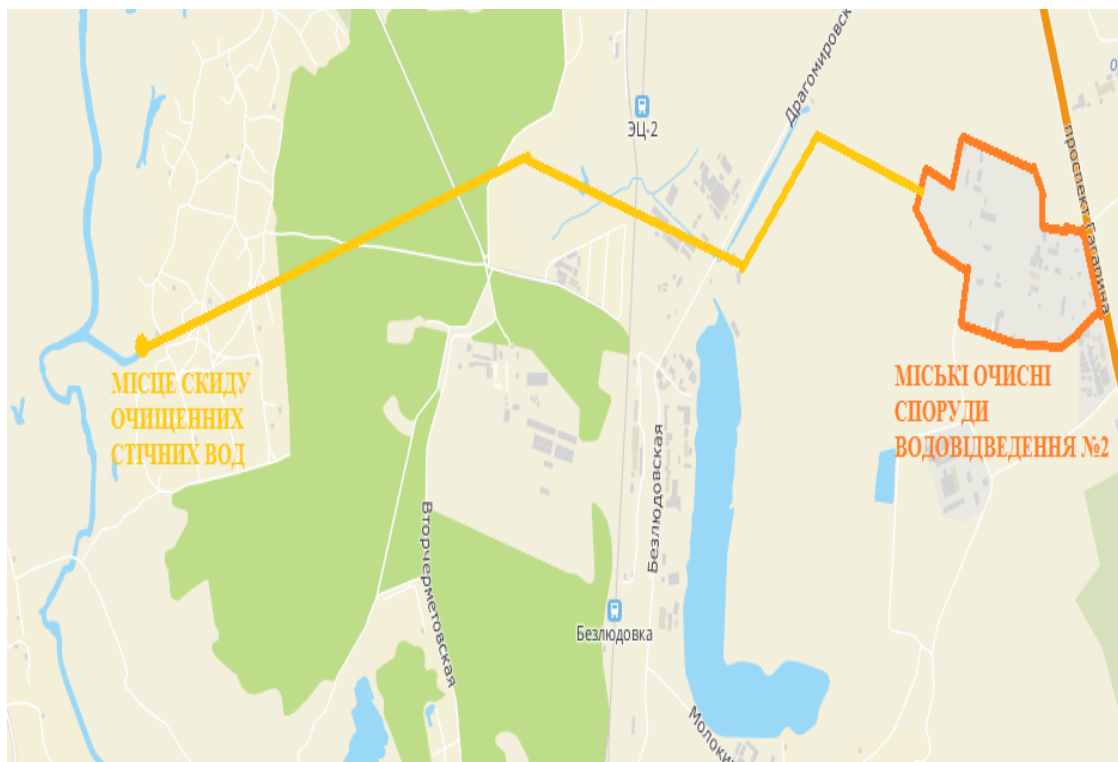


Рисунок 2.1 – Карта-схема скиду очищених стічних вод у р. Уди

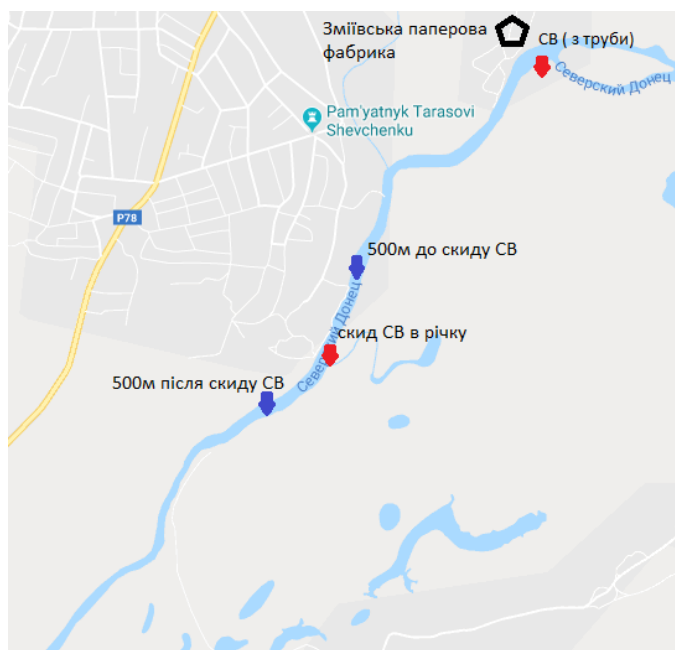


Рисунок 2.2 – Карта р. Сів. Донець в м.Зміїв

### 2.1.2 Методи експериментальних досліджень

Визначення біологічних констант нітрифікації у природній водоймі виконували на підставі результатів лабораторного експерименту, виконаного за методикою, викладеною в [7]. Для лабораторного експерименту відбирали проби води (по 2,5 дм<sup>3</sup>) з р. Уди та р. Сів.Донець на ділянках 500 м до та 500 м після скиду стічних вод. В день відбору визначали вміст у воді мінеральних форм азоту (N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>). Кожний варіант води інкубували без додавання реагентів протягом 30-36 доби у темному місці при температурі 19°C в нещільно закоркованому посуді для забезпечення доступу кисню. Через певні проміжки часу з кожного варіанту відбирали проби та визначали концентрацію сполук азоту (рис. 2.3).

На підставі одержаних експериментальних даних розраховували значення біокінетичних констант (константи Міхаеліса -  $K_m$ , та максимальної швидкості біохімічної реакції -  $V_{max}$ ) за допомогою лінеаризації отриманих експериментальних даних методом Уокера-Шмідта [19].

Концентрацію нітрифікуючих бактерій I фази нітрифікації в водному середовищі розраховували через швидкість нітрифікації, виходячи з даних [16]: швидкість окислення  $\text{NH}_3$  однією клітиною амонійокислюючих бактерій досягає 484 фмоль  $\text{NH}_3$ /год.



Рисунок 2.3 – Експозиція проб води з природних водойм в лабораторії

Гідрохімічне визначення в водних середовищах виконували:

- концентрації  $\text{N-NH}_4$  – колориметрично з реактивом Неслера на КФК-3,
- концентрації  $\text{N-NO}_2$  – колориметрично з  $\alpha$ -нафтиламіном на КФК-3,
- концентрації  $\text{N-NO}_3$  – колориметрично з саліцилатом натрію на КФК-3,
- рН – електрометрично на рН метрі ,
- ХСК – прискореним та арбітражним методами з біхроматом калію.

Усі визначення проводили за стандартними методиками згідно вимогам нормативних документів України [20-21]. (рис.2.4).

Статистичну обробку даних виконували в комп'ютерній програмі Microsoft Excel.



Рисунок 2.4 – Виконання фото колориметричних визначень

## 2.2 Результати та обговорення

### 2.2.1 Визначення впливу скиду очищених стічних вод м. Харкова в р. Уди на активність нітрифікації в цій водоймі

Концентрації азотовмісних сполук у р. Уди (середньодобова витрата води 950 тис. м<sup>3</sup>/добу) за даними регулярного контролю на ділянках 500 м до та 500 м після скиду очищених стічних вод представлена на рис. 1. Як видно з рис. 2.3, в р. Уди на ділянці 500 м до та 500 м після скиду очищених стічних вод концентрація N-NH<sub>4</sub> у динаміці 5 річного періоду в основному зменшується. Динаміка рН водного середовища на ділянках 500 м до та 500 м після скиду очищених стічних вод (рис 2.4) демонструє стабільне підкислення води на ділянці після скиду очищених стічних вод. Що також свідчить про підвищення активності нітрифікації на цій ділянці порівняно з ділянкою до скиду стічних вод.

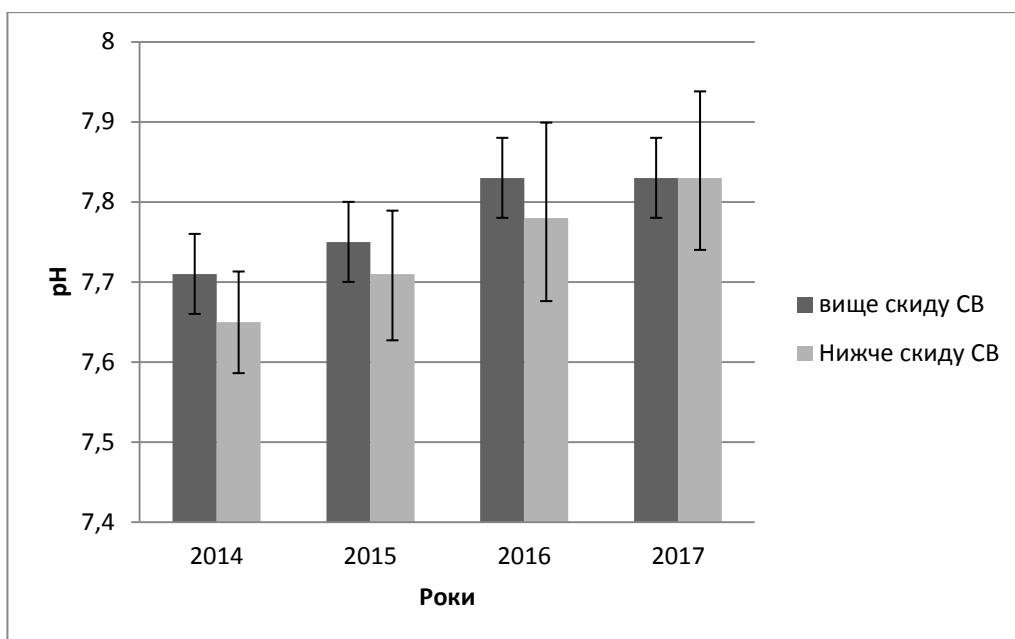


Рисунок 2.5 – Динаміка середньорічної концентрації амонійного азоту у воді р. Уди

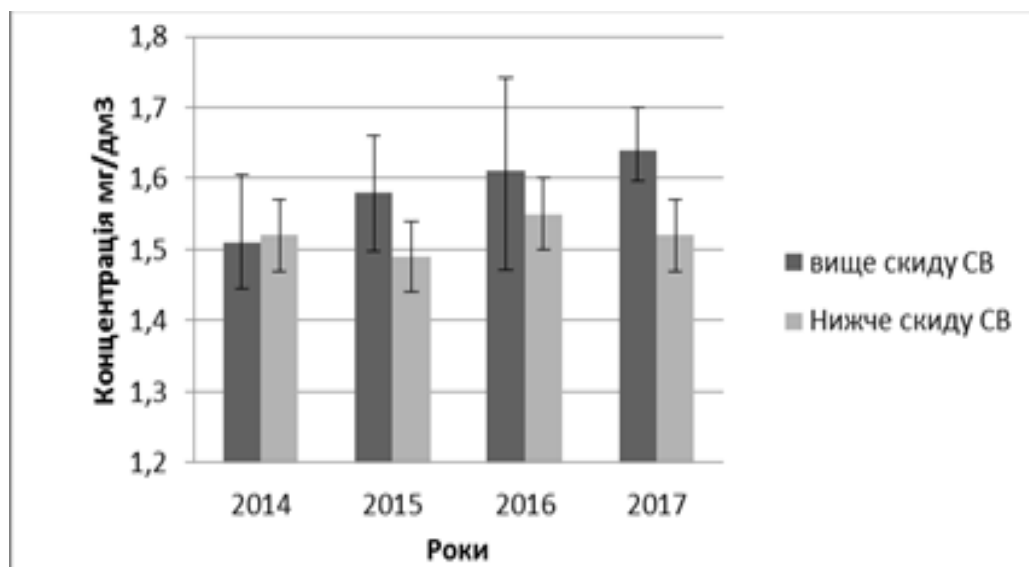


Рисунок 2.6 – Динаміка середньорічного значення рН на ділянці р.Уди до та після скиду очищених стічних вод



Визначення кінетичних характеристик нітрифікації в водному середовищі р. Уди до та після скиду стічних вод виконували в жовтні, тобто в період відмирання і деструкції біомаси гідробіонтів та водної рослинності після літньої вегетації, а отже підвищеної концентрації органічних сполук та сполук азоту у воді. За результатами експерименту (рис. 2.5 а, б), концентрація N-NH<sub>4</sub> протягом експозиції в обох варіантах досліду спочатку підвищувалась, що обумовлено наявністю вільного аміаку та реакцій амоніфікації [4, 7] ,але потім стійко падала, причому, в варіанті з водою на ділянці після скиду стічних вод значно активніше, ніж на ділянці до скиду.

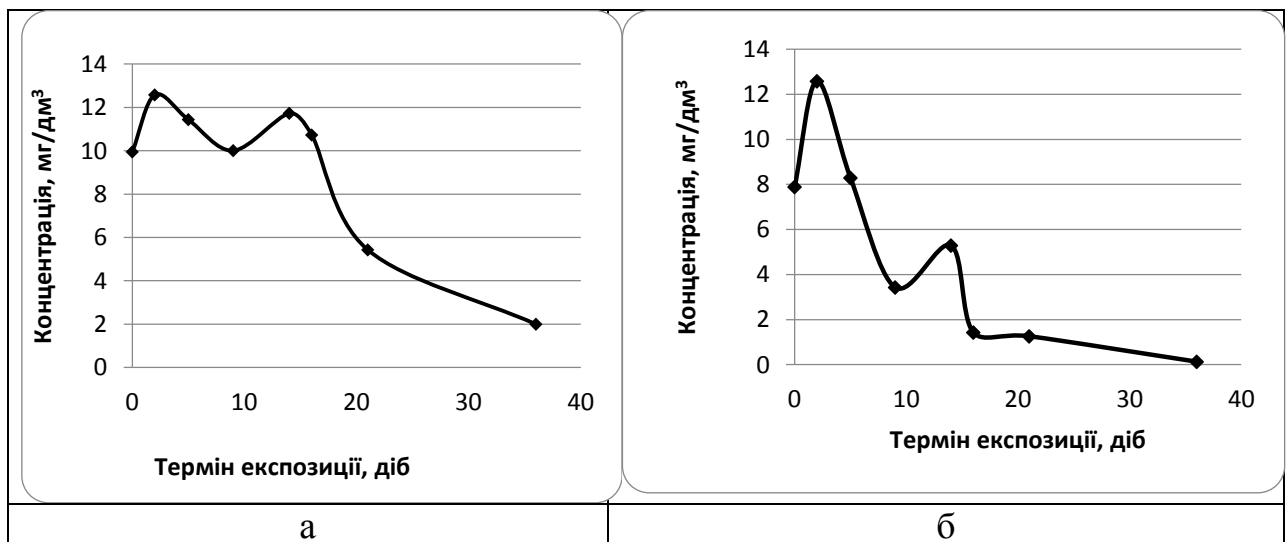


Рисунок 2.7 – Динаміка концентрації N-NH<sub>4</sub> в воді з р. Уди, відібраної за 500 м до скиду (а) та 500 м після скиду (б) очищених стічних вод, в процесі експозиції

Для визначення біокінетичних констант шляхом лінеаризації експериментальних даних побудували лінію у координатах допоміжних змінних:  $\frac{P}{\ln \frac{S_0}{S_0 - P}}$  (вісь абсцисс) та  $\frac{t}{\ln \frac{S_0}{S_0 - P}}$  (вісь ординат), де S<sub>0</sub> – вихідна концентрація субстрату (амонійного азоту), S<sub>t</sub> – концентрація субстрату на час t, P – концентрація продуктів біохімічної реакції (S<sub>0</sub>-S<sub>t</sub>), t – час виміру. Тангенс кута нахилу цієї лінії, дорівнює  $\frac{1}{V}$ , де V – максимальна швидкість

біохімічної реакції. Відрізок, що відсікається на вісі ординат, дорівнює  $V_{\max}$ , де  $K$  – константа Міхаєліса.

Лінеаризація даних експериментів для визначення  $K_S$  та  $V_{\max}$  на ділянці 500 м до та 500 м після скиду очищених стічних вод графічно представлено на рис. 2.6, а розраховані значення цих біокінетичних констант – в табл. 2.1.

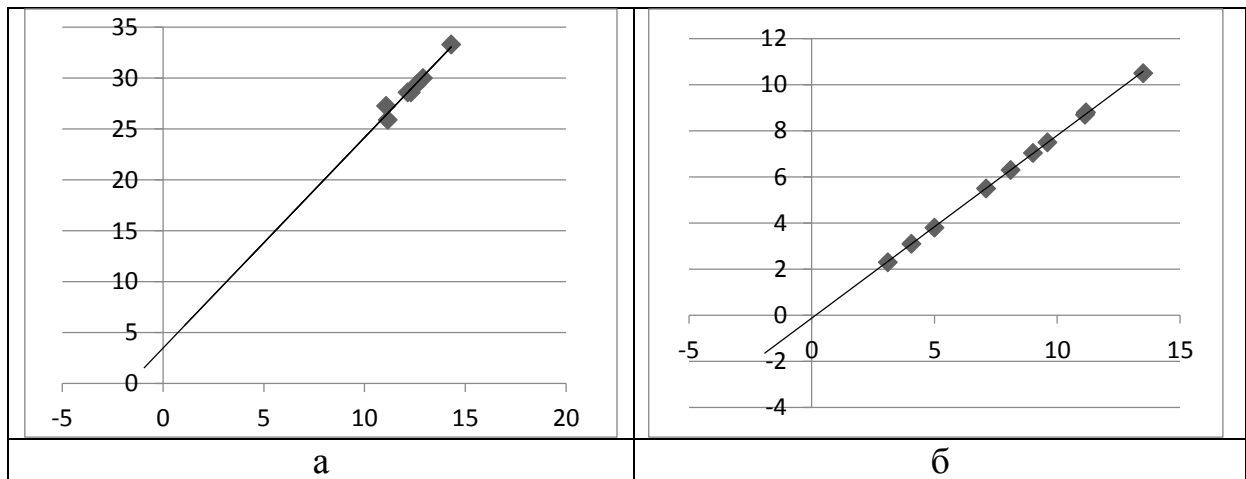


Рисунок 2.6 – Лінеаризація даних експерименту з водою р. Уди на ділянці 500 м до скиду очищених стічних вод (а) та 500 м після скиду (б). Позначення вісей координат вказані вище по тексту

Розрахунки біокінетичних показників (табл. 2.1) показали, що одержані дані кореспондуються з даними досліджень інших природних водойм та біологічних очисних споруд [7]. До скиду очищених стічних вод  $K_S$  на порядок вище ніж після скиду, що свідчить про значно нижчу спорідненість ферментів нітрифікації до амонійного азоту на ділянці до скиду. Швидкість нітрифікації на ділянці після скиду стічних вод більш ніж вдвічі перевищує цей показник до скиду.

Таблиця 2.1 – Біокінетичні показники нітрифікації в р. Уди та концентрація нітрифікуючих бактерій I фази у водному середовищі на ділянках до та після скиду очищених стічних вод

Нітрифікуючий мікробіоценоз	$K_s$ , мг/дм <sup>3</sup>	$V_{max}$ нітрифікації I фази, мг N-NH <sub>4</sub> / (дм <sup>3</sup> добу)	Концентрація нітрифікуючих бактерій I фази, клітин/см <sup>3</sup>
р. Уди на ділянці 500 м до скиду очищених стічних вод	1,7	0,48	$2,9 \cdot 10^6$
р. Уди на ділянці 500 м після скиду очищених стічних вод	0,17	1,29	$7,9 \cdot 10^6$

За встановленою швидкістю нітрифікації можна розрахувати концентрацію нітрифікуючих (амонійокислюючих) бактерій (кінетичне визначення) (табл. 2.1), виходячи з даних [16]: швидкість окислення NH<sub>3</sub> однією клітиною амонійокислюючих бактерій досягає 484 фмоль NH<sub>3</sub>/год. Одержані результати з урахуванням концентрації N-NH<sub>4</sub> в використаних водних середовищах кореспондуються з даними інших дослідників [16].

Отже, скид глибоко очищених стічних вод в р. Уди сприяє підвищенню нітрифікуючої здатності водного середовища. Таке явище на ділянці після скиду очищених стічних вод відмічали і закордонні наукові фахівці [12]. Найвірогіднішою причиною такого позитивного впливу скиду стічних вод є їх склад (табл.2.2). Як видно, в цих стічних водах концентрація органічних речовин (ХСК, БСК5) та N-NH<sub>4</sub> була мінімальною, а концентрація N-NO<sub>3</sub> висока, що свідчить про глибоку нітрифікацію стічних вод в аеротенках.

Таблиця 2.2 – Склад очищених стічних вод на міських очисних спорудах водовідведення № 2 м. Харкова

Найменування забруднюючих речовин	Концентрація, мг/ дм <sup>3</sup>
Органічні речовини (БСК <sub>5</sub> )	15
Азот амонійний	2,3
Мінералізація	800
Завислі речовини	15
Сульфати	250
Хлориди	50
ХСК	80
Залізо	0,42
Мідь	0,13
Нафтопродукти	1,5
Фосфати	2,3
СПАР	0,5
Нітрати	45
Нітрити	2,5

Концентрація нітрифікуючих бактерій в активному мулі очисних споруд наприкінці аеротенку в зоні активної нітрифікації досягає  $10^6$ - $10^8$  кл/г сухої ваги мулу [17]. З урахуванням концентрації завислих речовин в стічних водах при скиді ( $\leq 15$  мг/дм<sup>3</sup>) та об'єму скиду (180 тис. м<sup>3</sup>/добу), щоденна емісія нітрифікуючих бактерій з очисних споруд в р.Уди може досягати  $2,7(10^{15} - 10^{17})$  кл/добу. Причому, як свідчить зниження константи Міхаеліса в річній воді після скиду стічних вод, склад нітрифікуючого біоценозу порівняно з мікробіоценозом до скиду змінився.

2.2.2 Визначення впливу скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики в р.Сів.Донець на активність нітрифікації в цій водоймі

Результати лабораторного дослідження динаміки концентрації N-NH<sub>4</sub> в воді з р.Сів.Донець на ділянці 500 м до та 500 м після скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики представлено на рис. 2.7.

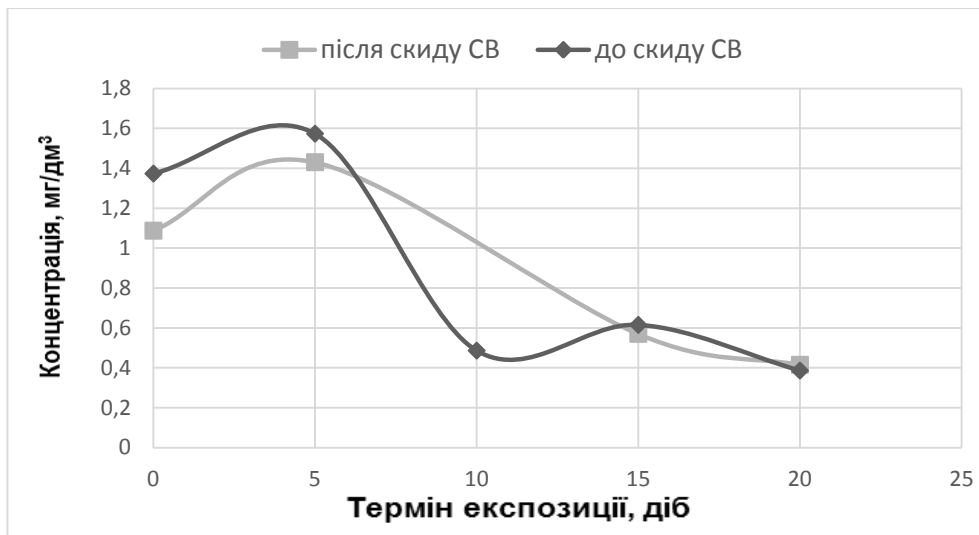


Рисунок 2.7 – Концентрація  $N-NH_4$  в воді з р. Сів.Донець на ділянці м.Зміїв в динаміці інкубації

Як видно, концентрація  $N-NH_4$  в воді з р. Сів. Донець значно нижче концентрації  $N-NH_4$  в воді з р. Уди. Процес нітрифікації амонійних сполук більш активно відбувався у воді р. Сів. Донець на ділянці до скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики.

Результати розрахунків біокінетичних константа показників активності нітрифікації на ділянці представлено в табл. 2.3. Розрахунок швидкості нітрифікації в воді р. Сів.Донець на ділянці м. Зміїв показав, що до скиду стічних вод  $V$  нітр складала 0,22 мг  $N-NH_4$  /добу, а в воді після скиду – 0,09 мг  $N-NH_4$  /добу. Таким чином, скид недостатньо очищених стічних вод Зміївської паперової фабрики в р.Сів.Донець кардинально (приблизно на 59%) пригнічує нітрифікацію у водоймі.

Для визначення чинників негативного впливу стічних вод на нітрифікацію в р. Сів. Донець виконали аналіз води до та після скиду й аналіз самої стічної води. Результати гідрохімічних досліджень представлені в табл. 2.4.

Таблиця 2.3 – Біокінетичні показники нітрифікації в р.Сів.Донець та концентрація нітрифікуючих бактерій I фази у водному середовищі на

ділянках до та після скиду стічних вод

Нітрифікуючий мікробіоценоз	$V_{\max}$ нітрифікації I фази, мг N-NH <sub>4</sub> / (дм <sup>3</sup> добу)	Концентрація нітрифікуючих бактерій I фази, клітин/см <sup>3</sup>
р.Сів.Донець на ділянці 500 м до скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики	0,22	$1,3 \cdot 10^6$
р.Сів.Донець на ділянці 500 м після скиду стічних вод Зміївської паперової фабрики	0,09	$5,2 \cdot 10^5$

Таблиця 2.4 – Показники якості води в природній водоймі (р. Сів.Донець) та стічних вод Зміївської паперової фабрики

Проби	Показники					
	pH	Конц. N-NH <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Конц. N-NO <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Солевміс т, мг/дм <sup>3</sup>	Сухий залишок мг/дм <sup>3</sup> , висушений/прожарений	ХСК, мг/дм <sup>3</sup> прискорений/арбітражний методи
М.Зміїв 500 м до скиду СВ	8,36	1,37	0,19	323	не визначали	не визначали
СВ Зміївської паперової фабрики	8,19	1,31	0	619	1067/967	360/424
М.Зміїв 500 м після скиду СВ	8,33	1,09	0,21	451	не визначали	не визначали

Як видно, після скиду СВ Зміївської паперової фабрики в річній воді суттєво (приблизно на 40%) збільшується солевміст. Та, напевно, не тільки солевміст був чинником зменшення активності нітрифікації в цій природній водоймі. Концентрація органічних речовин (ХСК) в СВ Зміївської паперової фабрики мала високі концентрації, які несуттєво зменшувались після відстоювання, і були недопустимими для скиду таких СВ в природні водойми.

Таким чином техногенний вплив скиду стічних вод на нітрифікацію, а, отже і «самоочищення» в досліджених природних водоймах кардинально відрізнявся. При глибокій очистці стічних вод з нітрифікацією такий скид підсилює нітрифікацію в природній водоймі – збільшує її швидкість. І при скиді недоочищених стічних вод з високим вмістом неорганічних (солевміст) та органічних сполук нітрифікація в природній водоймі суттєво пригнічується. Найвірогіднішою причиною такого явища є відомий негативний вплив на нітрифікацію органічних речовин, який не зважаючи на суттєве розбавлення здійснив інгібування цього мікробіологічного процесу, а, отже і «самоочищення» водойми в цілому.

Отже нітрифікація в природних водоймах може слугувати показником для визначення рівня техногенної небезпеки/безпеки скиду стічних вод.

## ВИСНОВКИ

1. Нітрифікація – етап кругообігу азоту в біосфері, який здійснюється лише мікроорганізмами. Активність нітрифікації зумовлює активність «самоочищення» природних водойм від сполук органічного та амонійного азоту, що утворюються в результаті природних процесів, а також містяться у стічних водах, що скидаються в природні водойми. Скид стічних вод може суттєво змінити кінетику нітрифікації, а отже «самоочищення» в природній водоймі.

2. Скид стічних вод з очисних споруд м. Харкова, які здійснюють глибоку біологічну очистку з нітрифікацією, підвищує активність процесів нітрифікації в р.Уди майже втричі, отже, й активність «самоочищення» цієї водойми від амонійного азоту автохтонного та аллохтонного походження. Щоденна емісія нітрифікуючих бактерій з очисних споруд в р.Уди може досягати  $2,7(10^{15} - 10^{17})$  кл/добу.

3. Скид стічних вод Зміївської паперової фабрики на 59 % пригнічує нітрифікацію у р. Сів.Донець.

4. Найвірогіднішою причиною інгібуючого впливу стічних вод Зміївської паперової фабрики на нітрифікацію в р. Сів.Донець є надзвичайно висока концентрація органічних забруднень (ХСК).

5. Надійним заходом забезпечення техногенної безпеки скиду стічних вод для «самоочищуючої» здатності природних водойм (активності нітрифікації) є їх глибока очистка з біологічною нітрифікацією.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ляликова Н.Н., Лебедева Е.В. Нитрифицирующие бактерии и их роль в природе / Хемосинтез: К 100-летию открытия С.Н.Виноградским. – М.: Наука. - 1989. – С. 32-47.
2. Ward, B.B., Arp, D.J., Klotz, M.G., 2011. Nitrification. American Society for Microbiology, Washington, DC, USA. -416 p.
3. Gołaś I., Zmysłowska I., Harnisz M., Korzekwa K., Skowrońska A., Teodorowicz M., Górniak D., Gros M., Brzozowa S. Nitrogen Cycle Bacteria in the Waters of the River Drwęca. Polish J. Of Environ. Stud. 2008. Vol. 17. № 2. P. 215-225.
4. Takuhei Shiozaki, Minoru Ijichi, Kazuo Isobe, Fuminori Hashihama, Ken-ichi Nakamura, Makoto Ehama, Ken-ichi Hayashizaki, Kazutaka Takahashi, Koji Hamasaki & Ken Furuya . 2016. Nitrification and its influence on biogeochemical cycles from the equatorial Pacific to the Arctic Ocean. The ISME Journal volume 10, pages 2184–2197 режим доступа <https://www.nature.com/articles/ismej201618>
5. Кузнецов С. И., Саралов А.И., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. – М: Наука, 1985. – 213 с.
6. Lancaster, K.M., Caranto, J.D., Majer, S.H. & Smith, M.A. (2018). Alternative Bioenergy: Updates to and Challenges in Nitrification Metalloenzymology, Joule, 2, pp. 421–441. DOI:10.1016/j.joule.2018.01.018.
7. Рыжиков А. В. Кинетические характеристики трансформации азотсодержащих соединений в природной воде. Экологическая химия. 2012. 21(2). С. 117–124.
8. Gnida, A., Wiszniowski, J., Felis, E., Sikora, J., Surmacz-Górska, J., Miksch, K. (2016). The effect of temperature on the efficiency of industrial wastewater nitrification and its (geno) toxicity, Archives of Environmental Protection, 42, 1, pp. 27–34. DOI 10.1515/aep-2016-0003.
9. B. Veuger, A. Pitcher , S. Schouten, J. S. Sinninghe Damste´ and J. J. Middelburg. 2013. Nitrification and growth of autotrophic nitrifying bacteria and Thaumarchaeota in the coastal North Sea. Biogeosciences, 10, 1775–1785, [www.biogeosciences.net/10/1775/2013/](http://www.biogeosciences.net/10/1775/2013/) doi:10.5194/bg-10-1775-2013.

10. E.Semenova, G.Shaginurova, T.Kirilina, A. Sirotkin , Процессы биотрансформации соединений азота в технологиях очистки сточных вод (на английском языке) / Вода: химия и экология. 2012, в.1, с.26-32.
11. How, S.W., Lim, S.Y., Lim, P.B., Aris, A.M., Ngho, G.C., Curtis, T.P., Chua, A.S.M. (2018). Low-dissolved-oxygen nitrification in tropical sewage: an investigation on potential, performance and functional microbial community, *Water Sci Technol*, 77, 9, pp. 2274–2283. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.143>
12. Raimonet M., Vilmin L., Flipo N., Rocher V., Laverman A. M. Modelling the fate of nitrite in anurbanize drive rusing experimentally obtained nitrifier growth parameters. *Water Research*, IWA Publishing. 2015. 73.P.373-387.
13. Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., Billen, G., 1999. Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Research* 33, 3521–3531.
14. Нездойминов В. И. 2013. Кинетические модели одноиловых биологических систем с окислением углерода, нитрификации и денитрификации. *Інженерні системи та техногенна безпека*. Випуск 2013. 5(103). С. 150-153.
15. Ножевникова А. Н., Литти Ю. В., Зубов Г. М., Зубов М. Г. Анаммокс-бактерии в природе и экобиотехнологии / Под общей редакцией Ножевниковой А. Н. – М.: Университетская книга, 2017. 280 с.
16. Carini Stephen A. and Joye Samantha B.. Nitrification in Mono Lake, California: Activity and community composition during contrasting hydrological regimes//*Limnol. Oceanogr.*, 53(6), 2008, 2546–2557.
17. Юрченко В.А. Развитие научно-технологических основ эксплуатации сооружений канализации в условиях биохимического окисления неорганических соединений: дисс. Доктора техн. наук: 05.23.04. Харьков, 2007. 426 с.
18. Haandel van A.C. Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimisation of Activated Sludge Systems / A.C. van Haandel, J.G.M. van der Lubbe. 2nd Edition; London: IWA Publishing, 2012. – 770 p.
19. А. С. Виннов, Н. В. Долганова. Кинетический анализ ферментативного гидролиза белков мышечной ткани рыб. (A. S. Vinnov, N. V.

Dolganova. Kinetic analysis of the enzymatic hydrolysis of fish muscle tissue protein) Вестник АГТУ. Серия: водное хозяйство. 2013. № 3. –С.153-161.

20. Переліком методик вимірювань (визначень) складу та властивостей проб об'єктів довкілля, викидів, відходів і скидів, тимчасово допущених до використання Мінприроди, затвердженим 12.12.2007 року заступником Міністра охорони навколишнього природного середовища, головним державним інспектором України з охорони навколишнього природного середовища .

21. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. Москва, 1987. 662 с.