



2004-2006 m. Bendrojo programavimo dokumento 2 prioriteto „Žmogiškųjų išteklių plėtra“ 4 priemonė „Mokymosi visą gyvenimą sąlygų plėtra“

Projekto sutarties numeris: **ESF/2004/2.4.0-K01-160/SUT-261**

Projekto pavadinimas: **Inovatyvūs mokymosi metodai ir naujausios technologijos gamtos mokslų bakalaurų rengimui**

APL 211. APLINKA IR VYSTYMASIS

Laboratorinis darbas

PAVIRŠINIŲ VANDENS TELKINIŲ UŽTERŠTUMO AZOTO JUNGINIAIS NUSTATYMAS

Azotas (N) vienas svarbiausių biogeninių elementų. Gamtiniuose vandenyse azotas yra įvairių formų: ištirpusio molekulinio N_2 , mineralinių amonio NH_4^+ , nitrito NO_2^- ir nitrato NO_3^- bei organinio azoto, įeinančio į amino rūgščių, baltymų ir kitų sudėtingų junginių sudėtį. Biologiškai svarbiausi yra neorganiniai azoto junginiai.

Neorganiniai azoto junginiai į gamtinius vandenis patenka iš dirvožemio išsiplaunant neorganinėms trąšoms bei dirvožemio organinių medžiagų mineralizacijos produktams, su sausomis ir šlapiomis iškritomis, ir su nuotekomis (buitinėmis, pramoninėmis, žemės ūkio). Azotas pasišalina su ištekančiu vandeniu, NO_3^- redukuojantis į lakius junginius N_2 ir N_2O , kurie išsiskiria į atmosferą ir užkonservuojant azoto junginius dugno nuosėdose.

Molekulinį azotą vandens telkiniuose fiksuoja melsvadumbliai ir bakterijos. Fiksacijai reikia papildomos energijos, todėl ji vyksta kartu su fotosinteze, t.y. šviesiuoju paros metu ir arti vandens paviršiaus.

Šlapios ir sausos iškritos yra tiesioginis mineralinių ir organinių azoto junginių šaltinis. Didėjant oro taršai azoto junginiais, didėja ir su iškritomis į vandens telkinį patenkančio azoto junginių kiekis. Tačiau bendrai paėmus su atmosferos iškritomis į vandens telkinius patenka palyginti nedidelė azoto junginių dalis. Su krituliais patenkančio azoto dalis išauga vietovėse kur

nevykdoma intensyvi žemės ūkio veikla (čia kartais su krituliais patenka net iki pusės viso į vandens telkinį patenkančio azoto).

Pagrindiniai veiksniai, lemiantys azoto junginių išplovimą iš dirvožemio ir patekimą į paviršinio vandens telkinius yra tręšimo intensyvumas, kritulių kiekis ir dirvožemio sudėtis. Nitratų jonai dirvožemyje yra labai jūdri ir dirvožemio dalelių nesorbuojami, todėl jie lengvai patenka į dirvožemio vandenį ir išsiplauna. Gausiai naudojant azoto trąšas, pastebimas nitratų koncentracijos didėjimas gamtiniuose vandenyse. Didėjant kritulių kiekiui, didėja ir iš dirvožemio išplaunamo azoto kiekis. Sausuoju laikotarpiu azotas kaupiasi dirvožemyje, o vėliau išplaunamas. Nemažai azoto gali būti nuplaunama ir su pačiu dirvožemiu dėl vandens erozijos, tai ypač būdinga kalvotoms vietovėms. Azoto išplovimas priklauso ir nuo dirvožemio granulimetrinės sudėties: smėliuose azoto išsiplauna daugiau nei priemoliuose.

Gamtiniuose vandenyse vyksta azoto junginių apykaita. Amoniakinis azotas susidaro iš organinių medžiagų, kai šias skaido heterotrofinės bakterijos - amonifikacija. Amoniakinis azotas vandenyje gali būti dviejų formų – NH_4^+ ir $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nedisocijuotoji forma yra toksiškesnė, ypač žuvis, o jos ir NH_4^+ santykis priklauso nuo vandens temperatūros ir pH.

Jei aplinka aerobinė, toliau vyksta amonio jonų nitrifikacija, kurios metu susidaro nitritai ir nitratai:



Jei vandenyje ištirpusio deguonies koncentracija yra mažesnė kaip 0,3 mg/l, nitrifikacija nebevyksta.

Nitratas asimiliuoja fitoplanktonas ir aukštesnieji vandens augalai, kurie prieš tai redukuoja juos į amoniakinę formą. Azoto pusiausvyrai išlaikyti labai reikšminga ir denitrifikacija, t.y. kai nitratai redukuojami iki dujinių azoto formų – molekulinio azoto N_2 ir azoto suboksido N_2O . Šios dujos gali difunduoti į atmosferą.

Biogeninių elementų koncentracija ir jos kaita priklauso nuo vandenyje vykstančių biologinių ir biocheminių procesų. Daug nusėdusių biogeninių medžiagų įeina į dugninių nuosėdų cheminę sudėtį. Tačiau intensyviai maišantis vandens masės tūriams gylių vertikalėse, daug nusėdusių biogeninių elementų gražinama į fotosintezės sluoksnį, kur jie sunaudojami vandens augalijos mitybos procese.

Biogeninių elementų koncentracija kinta gamtinėse ekosistemose, jų dydžiai priklauso ne tik nuo vandens pritekėjimo baseinų fizinių – geografinių sąlygų, bet ir nuo santykinų reikšmių, kurias lemia sunaudojimas mitybos grandinėje, regeneracija bei gražinimas fotosintezės sluoksniui.

Visoms azoto junginių formoms gamtiniuose vandenyse būdinga sezoninė koncentracijos kaita. Amonio ir nitratų jonų koncentracija sumažėja vegetacijos periodu dėl jų asimiliacijos

vandens augalija, didžiausia koncentracija stebima žiemą. Nitritų koncentracija padidėja pasibaigus vegetacijos sezonui, kai prasideda organinių medžiagų irimas.

Įvairių azoto junginių kiekiai vandenyje yra labai skirtingi, nitratų daugiausiai būna gruntiniame vandenyje, nitritų – požeminiame, organinių ir amonio junginių – paviršiniame vandenyje ir nuotekose.

Dideli azoto junginių kiekiai sukelia vandens telkinių eutrofikaciją¹, blogina vandens kokybę. Vandens telkinyje suveši vandens augalija, dumbliai, tai turi įtakos ir vandens faunos sudėčiai, jos gausėjimui.

Didžiausia leistina nitratų koncentracija (DLK) geriamajame vandenyje – 50 mg/l, vaikams – 10 mg/l, paviršiniuose vandens telkiniuose, atitinkančiuose žuvininkystės keliamus reikalavimus – 40 mg/l.

Nitritų koncentracija vandens telkiniuose dėl jų nepatvarumo yra labai nedidelė. Nitritai yra tarpinė nitrifikacijos proceso grandis. Todėl padidėjusi jų koncentracija rodo, kad vandens užterštumas yra didelis. Didžiausia leistina nitritų koncentracija geriamajame vandenyje – 0,1 mg/l, vaikams – 0,02 mg/l; vandens telkiniuose – 0,02 mg/l.

Amonio jonų DLK paviršiniuose vandens telkiniuose – 0,39 mg/l, bendro azoto – 2,0 mg/l.

Azoto medžiagų koncentracija yra svarbus gamtinio vandens būklės rodiklis. Pagal mineralinio azoto vidutines vertes dauguma Lietuvos upių priskiriama prie mažai ir vidutiniškai užterštų.

Lietuvoje nemažai nitratų aptinkama šulinių vandenyje. Trečdalyje šulinių nitratų koncentracija viršija DLK. Užteršti šuliniai išsidėstę gana tolygiai visoje Lietuvos teritorijoje. Pagrindinės šulinių vandens taršos nitratais priežastys – netinkamai parinkta šulinio vieta, reikiamo atstumo nuo tvartų, mėšlo krūvų nesilaikymas. Daugiausia šulinių vandens kokybės problemų kaimuose ir priemiesčiuose, čia dėl tankiai pastatytų namų nesilaikoma reikiamo atstumo nuo taršos židinių. Užteršus šulinius srutomis ar kitais organinės kilmės teršalais, vandenyje atsiranda ir nitritų.

Labai didelė nitratų koncentracija nutekamuose vandenyse, nes ten esantis amoniakas mikroorganizmų oksiduojamas į nitratus. Nitratų koncentracija svarbi įvertinant nutekamųjų vandens sistemų bei dirvožemio apsivalymą ir maisto medžiagų balansą.

Azoto junginių koncentracijos nustatymas

Azoto junginių koncentracija nustatoma vizualiniu – kolorimetriniu metodu su „Visocolor“ rinkiniu vandens analizei. Metodai tinka nustatyti azoto koncentraciją paviršiniuose vandens

¹ vandens praturtinimas maisto medžiagomis (tame tarpe ir azoto junginiais), kuris pagreitina dumblių bei aukštesniųjų augalų augimą ir sukelia nepageidautiną organizmų vandenyje pusiausvyros sutrikimą ir vandens kokybės pablogėjimą.

telkiniuose ir nuotekose. Su „Visocolor“ rinkiniu vandens analizei vandens kokybės tyrimai gali būti vykdomi lauko darbų metu ir laboratorijoje.

Amonio jonų koncentracijos nustatymo kolorimetriniu metodu esmė yra ta, kad šarminėje terpėje amoniui reaguojant su chloro jonais susidaro monochloraminas, kuris su timolu sudaro mėlynos spalvos indofenolio dažą. Aptikimo riba 0,2 – 3 mg/l NH_4^+ . Norint įvertinti amonio jonų koncentraciją jūros vandenyje, mėginį reikia praskiesti santykiu 1:10.

Vandenyje esantiems nitrito jonams rūgščioje terpėje reaguojant su sulfanilamidu susidaro diazonio druska, kuri su naftilaminu sudaro dažiklį, nudažantį tirpalą rausvai – violetine spalva. Atsiradusios spalvos intensyvumas priklauso nuo nitritų koncentracijos tirpale ir gali būti nustatytas vizualiai ar fotokolorimetru. Aptikimo riba 0,02 – 0,5 mg/l NO_2^- .

Nitratų jonai rūgščioje terpėje redukuojami iki nitritų, kurie su aromatiniais aminais sudaro dažiklį, nudažantį tirpalą geltonai oranžine spalva. Atsiradusios spalvos intensyvumas priklauso nuo nitratų koncentracijos tirpale. Aptikimo riba 4 – 120 mg/l NO_3^- .

Azoto junginių analizė turi būti atliekama iš karto po vandens ėminio paėmimo arba ne vėliau kaip per 24 h nuo paėmimo mėginius saugant 2 -5 °C temperatūroje.

Prietaisai ir indai „Visocolor“ rinkinys vandens analizei
70 mm matavimo semtuvėlis
matavimo stiklinės su kamšteliais
komparatorius ir NH_4^+ , NO_2^- ir NO_3^- koncentracijos nustatymo spalvų skalės
5 ml švirkštai (arba 5 ml pipetės)

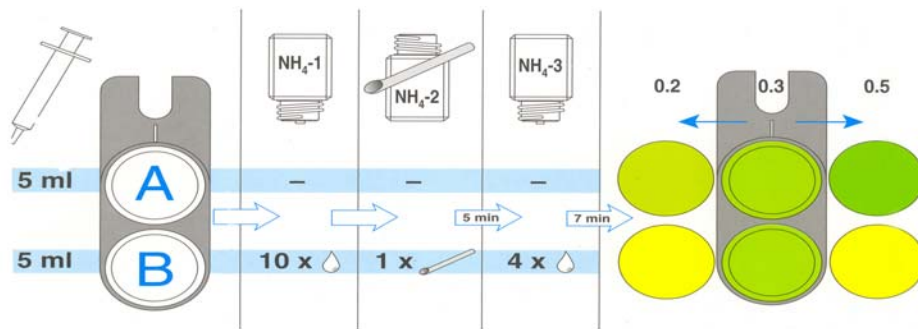
Cheminiai reagentai NH_4 – 1; NH_4 – 2; NH_4 – 3
 NO_2 – 1; NO_2 – 2
 NO_3 – 1; NO_3 – 2

Darbo eiga

1 bandymas. Amonio jonų koncentracijos nustatymas

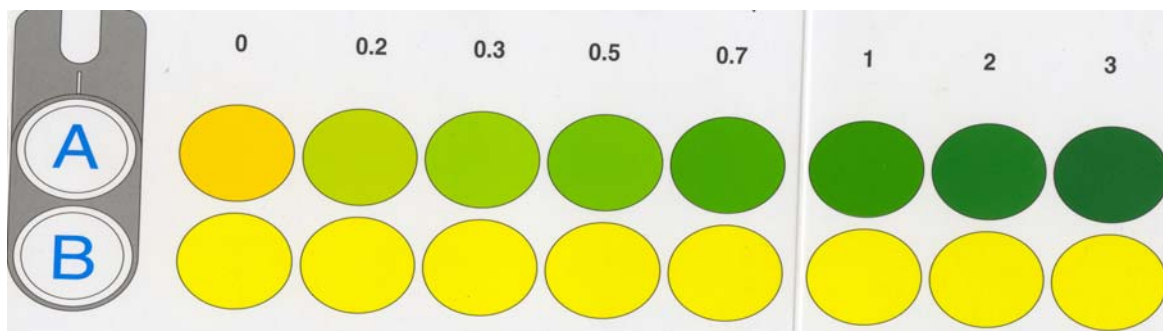
Bandymo schema pavaizduota 1 paveiksle.

Į dvi matavimo stiklines su kamšteliais įpilti po 5 ml tiriamojo mėginio. Vandenių paimti matavimo švirkštu arba pipete. Vieną stiklinę įdėti į komparatoriaus poziciją A.



1 pav. Amonio koncentracijos nustatymo schema

Į kitą stiklinę įlašinti 10 lašų $\text{NH}_4 - 1$ reagento. Uždengus gerai išmaišyti. Įdėti 1 matavimo semtuvėlį (70 mm) $\text{NH}_4 - 2$ reagento. Uždengti ir maišyti kol milteliai visiškai ištirps. Po 5 min. įlašinti 4 $\text{NH}_4 - 3$ reagento lašus. Uždengti stiklinę ir vėl gerai išmaišyti. Palikti 7 minutėms. Po 7 minučių atidengti stiklinę įdėti į komparatoriaus poziciją B. Stumti komparatorių spalvų skalę kol sutaps vandens mėginių spalva su spalvų skalėje nurodytomis spalvomis (2 pav.). Užsirašyti nurodytą amonio jonų koncentraciją.

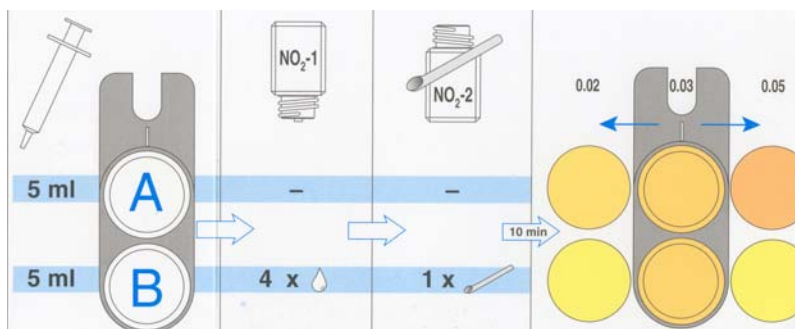


2 pav. Amonio koncentracijos nustatymo spalvų skalė

Baigus darbą švariai išplauti indus ir sudėti į „Visocolor“ lagaminėlį.

2 bandymas. Nitritų jonų koncentracijos nustatymas.

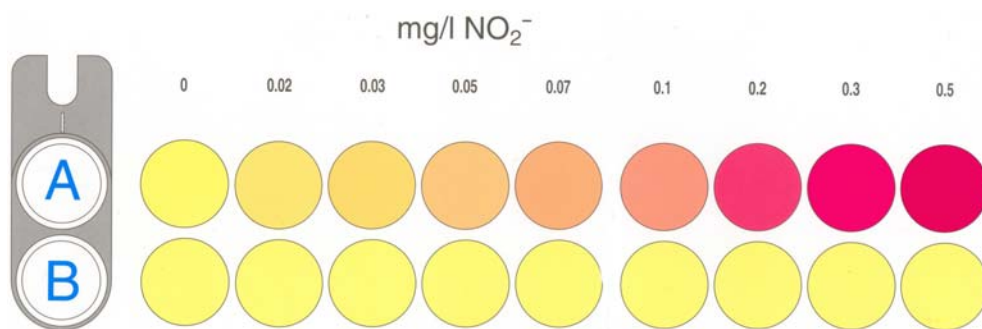
Bandymo schema pavaizduota 3 paveiksle.



3 pav. Nitritų koncentracijos nustatymo schema

Į dvi matavimo stiklines su kamšteliu įpilti po 5 ml tiriamojo mėginio. Vandenį paimti matavimo švirkštu arba pipete. Vieną stiklinę įdėti į komparatoriaus poziciją A.

Į kitą stiklinę įlašinti 4 lašus $\text{NO}_2 - 1$ reagento. Uždengus gerai išmaišyti. Įdėti 1 matavimo semtuvėlį (70 mm) $\text{NO}_2 - 2$ reagento. Uždengti ir maišyti kol milteliai visiškai ištirps. Po 10 min. atidengti stiklinę įdėti į komparatoriaus poziciją B. Stumti komparatorių spalvų skalę kol sutaps vandens mėginių spalva su spalvų skalėje nurodytomis spalvomis (4 pav.). Užsirašyti nurodytą nitritų jonų koncentraciją.

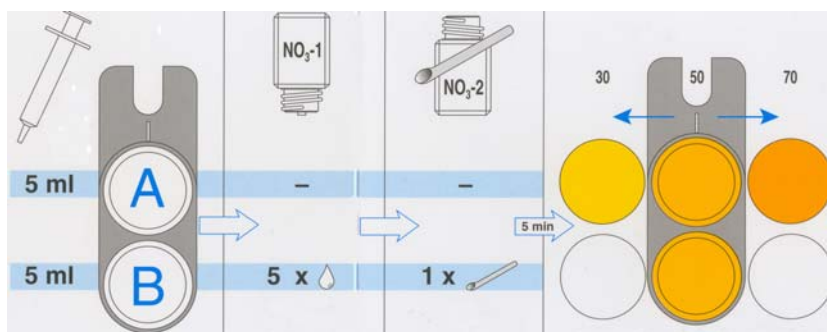


4 pav. Nitritų koncentracijos nustatymo spalvų skalė

Baigus darbą švariai išplauti indus ir sudėti į „Visicolor“ lagaminėlį.

3 bandymas. Nitratų jonų koncentracijos nustatymas.

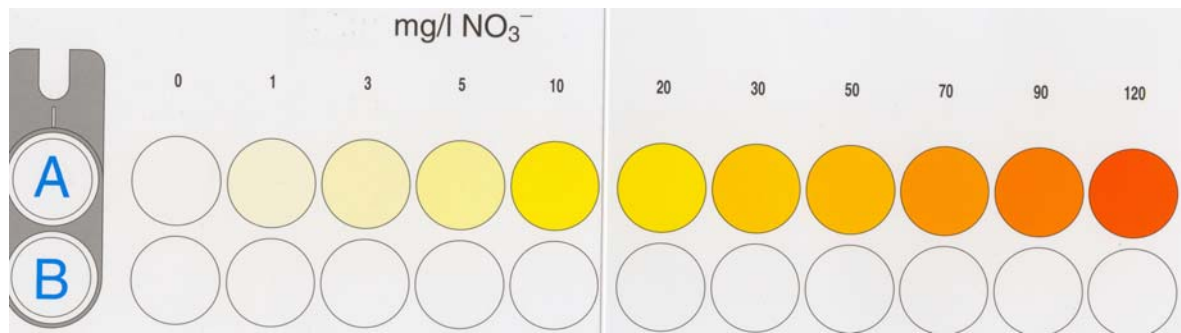
Bandymo schema pavaizduota 5 paveiksle.



5 pav. Nitratų koncentracijos nustatymo schema

Į dvi matavimo stiklines su kamšteliu įpilti po 5 ml tiriamojo mėginio. Vandenį paimti matavimo švirkštu arba pipete. Vieną stiklinę įdėti į komparatoriaus poziciją A.

Į kitą stiklinę įlašinti 5 lašus $\text{NO}_3 - 1$ reagento. Uždengus gerai išmaišyti. Įdėti 1 matavimo semtuvėlį (70 mm) $\text{NO}_3 - 2$ reagento. Uždengti ir 1 minutę maišyti. Po 5 min. atidengti stiklinę ir įdėti į komparatoriaus poziciją B. Stumti komparatorių spalvų skalę kol sutaps vandens mėginių spalva su spalvų skalėje nurodytomis spalvomis. Užsirašyti nurodytą nitratų jonų koncentraciją.



6 pav. Nitratų koncentracijos nustatymo spalvų skalė

Baigus darbą švariai išplauti indus ir sudėti į „Visocolor“ lagaminėlį.

Duomenų tvarkymas

Nustatyta azoto junginių koncentracija pasirinktuose vandens telkiniuose turi būti perskaičiuota į azoto koncentraciją (c_N) pagal 1 lentelę.

1 lentelė. Azoto junginių koncentracijos perskaičiavimas

Amonis*		Nitritai**		Nitratai***	
Gauta	NH ₄ ⁺ -	Gauta	NO ₂ ⁻ -	Gauta	NO ₃ ⁻ -
NH ₄ ⁺	N	NO ₂ ⁻	N	NO ₃ ⁻	N
koncentracija,	koncentracija,	koncentracija,	koncentracija,	koncentracija,	koncentracija,
mg/l	mgN/l	mg/l	mgN/l	mg/l	mgN/l
0,2	0,16	0,02	0,006	4	0,9
0,3	0,23	0,03	0,009	10	2,3
0,5	0,39	0,05	0,015	20	4,5
0,7	0,54	0,07	0,021	30	6,8
1	0,78	0,1	0,03	50	11
2	1,6	0,2	0,06	70	16
3	2,3	0,3	0,09	90	20
		0,5	0,15	120	27

*1 mg/l amonio jono koncentracija ($c_{NH_4^+}$) atitinka 0,777 mg/l azoto koncentraciją (c_N).

**1 mg/l nitritų jono koncentracija ($c_{NO_2^-}$) atitinka 0,304 mg/l azoto koncentraciją (c_N).

***1 mg/l nitratų jono koncentracija ($c_{NO_3^-}$) atitinka 0,226 mg/l azoto koncentraciją (c_N).

Remiantis gautais rezultatais atliekama pasirinktų vandens telkinių užterštumo azoto junginiais analizė. Gauti rezultatai turi būti palyginti su Lietuvos gėlųjų vandens būkle ir teršiančių medžiagų DLK_{vid}.

Klausimai savarankiškam darbui

Kokios yra pagrindinės azoto junginių formos gamtiniuose vandenyse?

Pagrindiniai azoto junginių gamtiniuose vandenyse šaltiniai.

Paaiškinkite azoto junginių apykaitą vandens telkiniuose.

Kolorimetrinių metodų amonio, nitritų ir nitratų koncentracijos nustatymo vandenyje esmė.

Literatūra

1. Bendrosios chemijos laboratoriniai darbai AF, MF, IF ir VŪŽF studentams / 2002. LŽŪU Chemijos katedra, Akademija, p.87.
2. Brazauskienė D.M. Agroekologija ir chemija: vadovėlis aukštosioms mokykloms / Kaunas: Naujasis lankas, 2004. –208 p.
3. Juknys, R. Aplinkotyra: bendrasis vadovėlis / Kaunas: VDU leidykla, 2005. – 334 p.
4. Lietuvos upių vandens kokybės 2000 m. metraštis. Vilnius, 2002. 69 p. Aplinkos ministerija.
5. Tumas R. Vandens ekologija: vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams / Kaunas: Naujasis lankas, 2003. – 352 p.
6. Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimų metodai. I dalis. Cheminiai analizės metodai. 1994. Aplinkos apsaugos ministerija. Vilnius.