

УДК 631.67.03

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОКАЗНИКА КИСЛОТНОСТІ ВІД РІВНЯ ВИПАРОВУВАННЯ ПОЛИВНОЇ ВОДИ ГОЛОВНОЇ НАСОСНОЇ СТАНЦІЇ ПІВДЕННО-БУЗЬКОЇ ЗРОШУВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ

БАБИЧ О.А.

*orcid.org/0000-0002-4271-3629*

Миколаївський національний університет імені В. О. Сухомлинського

**Постановка проблеми.** Досліджено вплив випаровування при температурі 50<sup>o</sup>C на показник кислотності (рН) поливної води Головної насосної станції (ГНС) Південно-Бузької зрошувальної системи (ПБЗС). В результаті було виявлено значне збільшення лужності досліджуваної поливної води (від початкового 7,68, до 8,82 кінцевого при 70% випаровуванні). Динаміка зростання рН поливної води має статистично достовірну логарифмічну залежність від відсотка випаровування досліджуваної поливної води. Були виведені математичні формули для обчислення рівня рН та відсотка випаровування поливної води ПБЗС із високим рівнем достовірності ( $p < 0,05$ ). Отримані результати можуть мати практичне використання щодо визначення рівня випаровування поливної води під час проходження по іригаційній системі з урахуванням зміни показників рН поливної води відносно його початкового значення.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Однією із важливих проблем сільського господарства, екології, меліорації є дослідження якості поливної води в іригаційних системах. На цей час на території Півдня України знаходяться дві великі іригаційні системи – Інгулецька й Південно-Бузька зрошувальні системи. Якість поливної води Інгулецької зрошувальної системи (ІЗС) є на даний момент досить дослідженою, на відміну від поливної води Південно-Бузької зрошувальної системи (ПБЗС) [3,6]. Але для поливної води ІЗС не враховуються процеси трансформації сольового складу, як і для поливної води ПБЗС, що призводить до зміни іригаційних параметрів: ступінь небезпечності до засолення, осолонцювання, токсичного впливу на рослини, термодинамічні показники, SAR тощо [3,4,6]. Існує проблема моніторингу якості поливної води ПБЗС, тому актуальним є розробка методики приблизного прогнозування рівня сольового складу і основних іригаційних показників [4].

Одним із головних фізичних факторів, який впливає на поливну воду іригаційних систем, є випаровування. Коли зменшується маса розчинника, відбувається збільшення концентрації тих, чи інших іонів в поливній воді, спричинюючи зміну її мінералізації, хімічного складу, і як результат – придатності її для поливу. Тому необхідно враховувати фактор випаровування для можливого прогнозування основних показників досліджуваної поливної води.

Проблема зміни рН води в результаті випаровування є досить актуальною темою в зарубіжних виданнях. Існують публікації, які досить широко намагались досліджувати дану проблему, починаючи з минулого століття [7]. Отже до теперішнього часу існує проблема пояснення різниці рівня рН дистильованої води й залишкової води в процесі дистиляції. Це пояснювалось високою рухливістю гідроксоній катіонів ( $H_3O^+$ ), що призводить до збільшення лужності залишкової води, іонної сили водного розчину та інших показників [2, 7, 8, 9, 10]. Остаточного прийнятого пояснення цих процесів наразі відсутнє. Дані експерименти стосувались води не для зрошення, тому досить актуальною є проблема вивчення зміни рН поливної води для можливості моделювання процесів, які відбуваються в іригаційних системах.

Показник кислотності (рН) є одним із важливих параметрів поливної води. Він є одним із компонентів термодинамічних показників поливної води, вказує на приблизний вміст у ній гідрокарбонат- і карбонат-аніонів, вказує на активність іонів  $H^+$  у водному розчині. За рівнем показника кислотності визначають придатність поливної води для поливу ґрунтів із різним рН середовищем і ступенем буферності, а також вплив на кореневу систему рослин [1]. На цей час в літературних джерелах відсутня інформація про вплив рівня випаровування води на значення показника кислотності. Тому трансформація показника кислотності в залежності від випаровування є важливою екологічною проблемою, яку необхідно враховувати для запобігання негативного впливу на ґрунти зі зрошенням і зниженням урожайності сільськогосподарських культур [5].

**Мета статті.** Дослідити величини й закономірності змін значень рН поливної води з Головної насосної станції (ГНС) досліджуваної іригаційної системи від різного рівня випаровування і вивести рівняння регресії динаміки даного процесу.

Визначити наявність залежності динаміки трансформації рН поливної води різної маси від рівня випаровування.

Вивести математичне рівняння для можливого прогнозування рівня рН або випаровування поливної води досліджуваної іригаційної системи в будь-якій точці.

**Матеріали та методика досліджень.** Було взято 3 вибірки поливної води із ГНС ПБЗС в с. Ковалівка Миколаївської області Миколаївського району 20 липня 2017 року (N 47<sup>o</sup>15'00.23", E 31<sup>o</sup>44'17.45")



**Рисунок 1. Початок Південно-Бузької зрошувальної системи.  
ГНС ПБЗС – головна насосна станція Південно-Бузької зрошувальної системи;  
МК 0.00 – початковий магістральний канал ПБЗС (2,3 км від ГНС)**

З них було відібрано 2 зразки із різною масою води – 216 г і 118 г для отримання різних значень випаровування і порівняння динаміки процесу зміни рН поливної води в залежності від її маси. Дослідження проводилось за власною методикою. Випаровування води проводили в шейкер-інкубаторі Biosan Incubator ES 20/60 при температурі 50°C. Після 0,5 год інкубування, після охолодження, стакан із водою зважувався на електронних вагах для визначення маси випареної води. Значення рН води зразків вимірювали при температурі води 24°C за допомогою рН-метрії в триразовій повторності. За різницею мас води до і після випаровування обчислювали значення випаровування і знаходили суму попередньо отриманих значень для отримання рівня випаровування в даній точці. Було проведено всього 47 точок визначення рН із різними значеннями рівня випаровування: 15 точок – для зразка із масою води 118 г і 32 точки – для зразка із масою води 216 г. Усі досліді були проведені у сертифікованій лабораторії по визначенню якості води біологічного факультету Миколаївського національного університету ім. В. О. Сухомлинського.

Отримані результати досліджень статистично оброблені. Був проведений кореляційний аналіз, визначені довірені інтервали отриманих результатів рН поливної води за середньоквадратичним відхиленням, визначені відмінності між двома зразками за допомогою t-критерію Стьюдента. Статистичний аналіз проводився за допомогою програм Statistica 6.0, CurveExpert1.3 і статистичних онлайн ресурсів.

**Результати досліджень.** Показники кислотності (рН) зразку поливної води із масою 118 г на початкових значеннях випаровування різко зрос-

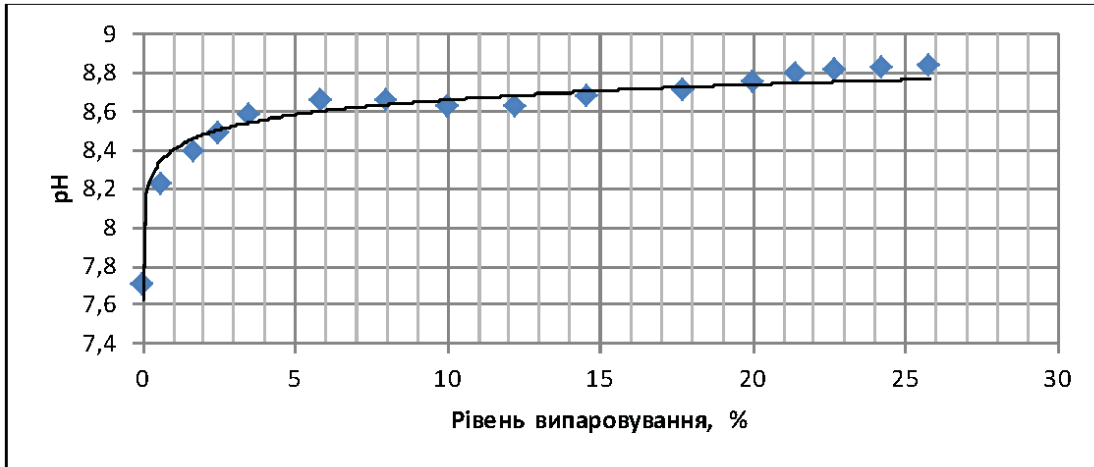
тають, потім динаміка приросту поступово знижується і досягає майже стабільних показників.

**Таблиця 1 – Значення рН поливної води ГНС ПБЗС зразка масою 118 г в залежності від рівня випаровування**

№	Значення рН M±m	Значення випаровування, %
1	*7,697±0,077	0
2	*8,214±0,002	0,66
3	*8,387±0,018	1,68
4	*8,487±0,018	2,48
5	*8,577±0,018	3,5
6	*8,653±0,009	5,86
7	*8,653±0,018	7,98
8	*8,617±0,018	10,04
9	*8,619±0,004	12,25
10	*8,68±0,002	14,58
11	*8,701±0,007	17,72
12	*8,751±0,007	20,03
13	*8,791±0,005	21,41
14	*8,809±0,005	22,74
15	*8,818±0,002	24,25
16	*8,835±0,002	25,81

Примітки: \* – довірені інтервали результатів відповідають  $p < 0,05$

Майже усі результати дослідів статистично відрізняються один від одного, окрім результатів 6–7, 8–9 і 13–16 (значення t критерію Стьюдента  $< 0,05$ ). Це вказує на стабілізування рівня рН поливної води на цьому відрізку. Під час проведення кореляційного аналізу спостерігається виражена логарифмічна залежність між результатами рН досліджуваної поливної води і відсотком випаровування.



**Рисунок 2. Кореляція рівня рН поливної води ГНС ПБЗС зразка масою 216 г від відсотка випаровування**

Результати кореляційного аналізу показали високу статистичну залежність рівня рН досліджуваної поливної води від рівня випаро-

вування. Значення рН на 92,6% відсотка залежать від зростання показника випаровування (табл. 2).

**Таблиця 2 – Кореляційний аналіз залежності результатів рН поливної води від рівня випаровування зразка води масою 118 г**

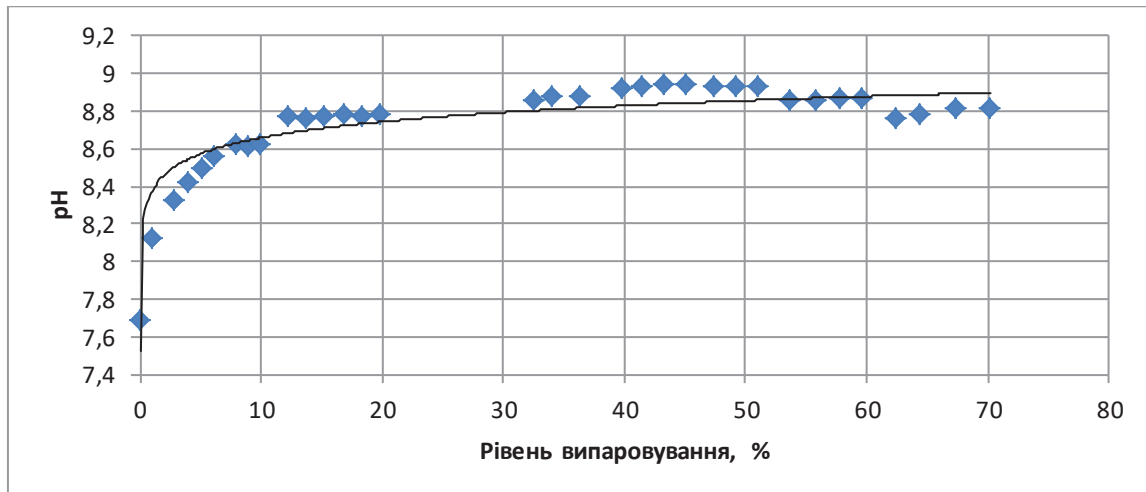
Статистичний показник кореляційного аналізу	Результат
Рівняння логарифмічної регресії	$pH = 0,0913 \cdot \ln(\%) + 8,45$
Значення емпіричного кореляційного відношення, $\eta$	0,962 За критерієм Чедока – висока статистична залежність між результатами
T критерій значення $\eta$	13,19 > 2,145, $\eta$ – статистично значущий
Помилка апроксимації, A	0,71% < 7%, рівняння регресії можна використовувати
Коефіцієнт детермінації, $R^2$	0,926
F критерій коефіцієнта детермінації	173,98 > 4,6 $R^2$ – статистично значущий
Довірені інтервали коефіцієнта a	0,0913 ± 0,0148
Довірені інтервали коефіцієнта b	8,45 ± 0,0437

Примітки: % – відсоток випаровування поливної води; результати отримані за допомогою програм CurveExpert1.3 та Statistica 6.0

Динаміка відбувається за логарифмічною залежністю з високою статистичною вірогідністю. Тому можна зробити висновок, що дійсно існує залежність між рівнем випаровування і рівнем рН поливної води ГНС ПБЗС.

Показники кислотності при випаровуванні зразка масою 216 г мали 35 точок відбору. Динаміка зміни рН поливної води відносно рівня випаровування мала подібну картину, як і для зразка води із масою 118 г. Звідси можна зробити висновок, що початкова маса поливної води

не впливає на динаміку зміни рН за умови різного відсотка випаровування. Динаміка зміни, як і для попереднього зразка, була логарифмічною, тобто, на початкових рівнях випаровування рН різко зростає, потім поступово стабілізується, досягаючи максимальної точки (Рис. 3). В кінцевих точках спостерігалось деяке зниження значень рН поливної води, але це не значно вплинуло на загальну закономірність. Тому отримана динаміка рН поливної води справедлива для 70% рівня випаровування.



**Рисунок 3. Кореляція рівня рН поливної води ГНС ПБЗС зразка масою 216 г від відсотка випаровування**

Результати кореляційного аналізу також продемонстрували високу статистичну залежність між досліджуваними значеннями рН і рівня випаровування поливної води ГНС ПБЗС (Табл. 3).

**Таблиця 3 – Кореляційний аналіз залежності результатів рН поливної води від рівня випаровування зразка води масою 216 г**

Статистичний показник кореляційного аналізу	Результат
Рівняння логарифмічної регресії	$pH = 0,1227 \cdot \ln(\%) + 8,3762$
Значення емпіричного кореляційного відношення, $\eta$	0,937 За критерієм Чедока – висока статистична залежність між результатами
T критерій значення $\eta$	14,956 > 2,145, $\eta$ – статистично значущий
Помилка апроксимації, A	0,88% < 7%, рівняння регресії можна використовувати
Коефіцієнт детермінації, $R^2$	0,8783
F критерій коефіцієнта детермінації	221,429 > 4,6 $R^2$ – статистично значущий
Довірені інтервали коефіцієнта a	0,1227 ± 0,0167
Довірені інтервали коефіцієнта b	8,3762 ± 0,0572

Примітки: % – відсоток випаровування поливної води; результати отримані за допомогою програм CurveExpert1.3 та Statistica 6.0

Для доведення подібності динаміки процесів двох зразків поливної води із різними масами знаходили значення t критерію Стьюдента між початковими значеннями рН поливної води та значеннями коефіцієнтів рівнянь логарифмічної регресії a і b (табл.4.).

**Таблиця 4 – Значення t критерію Стьюдента результатів початкового значення рН і коефіцієнтів логарифмічних регресій досліджуваних зразків поливної води ГНС ПБЗС**

Значення для порівняння	118 г $M \pm m$	216 г $M \pm m$	t критерій	$t_{кри}$ τ
$pH_0$	7,697 ± 0,077	7,68 ± 0,08	0,15*	2,78
a	0,0913 ± 0,0148	0,1227 ± 0,0167	1,41*	2,78
b	8,45 ± 0,0437	8,3762 ± 0,0572	1,03*	2,78

Примітки: \* – значення  $p > 0,05$ ,  $pH_0$  – початкові значення кислотного показника, a і b – коефіцієнти логарифмічної регресії.

Результати t критерію Стьюдента показали відсутність статистичної відмінності між результатами, тому можна вважати, що динаміка зміни рН від відсотка випаровування досліджуваних зразків поливної води є однаковою.

Подібність результатів динаміки рН поливної води дозволяє знайти загальну закономірність для двох процесів одночасно. В результаті отримуємо загальне рівняння логарифмічної регресії динаміки рН поливної води від рівня випаровування (рис. 4.).

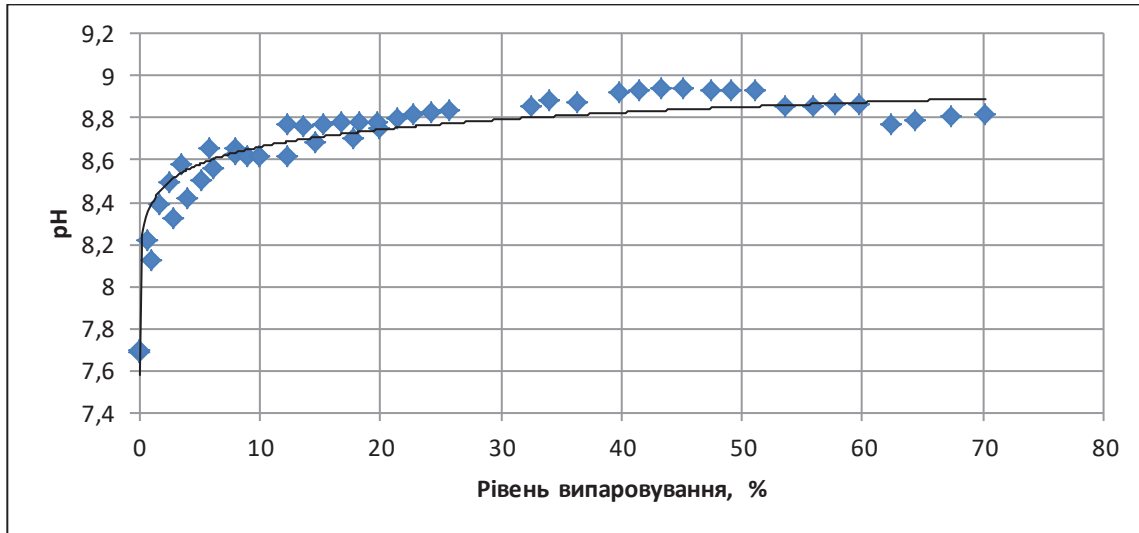


Рисунок 4. Загальна кореляція рівня рН поливної води ГНС ПБЗС досліджуваних зразків від відсотка випаровування

Таблиця 5 – Кореляційний аналіз залежності результатів рН поливної води від рівня випаровування зразків води різної маси

Статистичний показник кореляційного аналізу	Результат
Рівняння логарифмічної регресії	$pH = 0,1181 \cdot \ln(\%) + 8,39$
Значення емпіричного кореляційного відношення, $\eta$	0,954 За критерієм Чедока – висока статистична залежність між результатами
Т критерій значення $\eta$	21,7 > 2,15, $\eta$ – статистично значущий
Помилка апроксимації, $A$	0,78% < 7%, рівняння регресії можна використовувати
Коефіцієнт детермінації, $R^2$	0,91
F критерій коефіцієнта детермінації	470,78 > 4,6 $R^2$ – статистично значущий
Довірені інтервали коефіцієнта $a$	$0,1181 \pm 0,0111$
Довірені інтервали коефіцієнта $b$	$8,39 \pm 0,035$

Примітки: % – відсоток випаровування поливної води; результати отримані за допомогою програм CurveExpert1.3 та Statistica 6.0

З загального рівняння логарифмічної регресії можна вивести рівняння, яке дозволить прогнозувати рівень рН від заданого рівня випаровування.

При значенні 1% випаровування показник натурального логарифма буде дорівнювати нулю. Тому за рівнянням загальної логарифмічної регресії, значення рН = 8,39 при 1% рівні випаровування:

$$pH = 0,1181 \cdot \ln(1) + 8,39 = 0,1181 \cdot 0 + 8,39 = 8,39$$

Значення рН = 8,39 відрізняється від початкового значення рН<sub>0</sub> на 0,69 одиниці. Припустивши, що динаміка приросту рН від відсотка випаровування повинна бути стабільною, виводимо рівняння залежності рН поливної води від рівня випаровування та початкового значення рН<sub>0</sub>:

$$pH = 0,1181 \cdot \ln(\%) + pH_0 + 0,69 \quad (1)$$

За рівнянням 1 можна спрогнозувати рівень зміни рН поливної води досліджуваної іригаційної системи від будь-якого відсотка випаровування, а також можна вивести значення рівня випаровування, якщо відомі початкове значення рН<sub>0</sub> і значення рН поливної води в будь-якій точці поливної системи. Це дозволить прогнозувати приблизний рівень втрати води в результаті транспортування її по іригаційній системі, що може мати важливе економічне значення для водних господарств Миколаївської області для прогнозування втрат поливної води в іригаційних системах. Переведемо рівняння 1 в значення десятичного логарифма:

$$pH = 0,1181 \cdot 2,3 \cdot \lg(\%) + pH_0 + 0,69 \quad (2)$$

$$pH = 0,2716 \cdot \lg(\%) + pH_0 + 0,69 \quad (3)$$

З рівняння 3 можна вивести формулу знаходження рівня випаровування (%):

$$\lg\% = \frac{pH - pH_0 - 0,69}{0,2716} = 3,68(pH - pH_0 - 0,69) \quad (4)$$

$$\text{або:} \quad \% = 10^{3,68(pH - pH_0 - 0,69)} \quad (5)$$

Наприклад, рівень рН=8,751 поливної води при температурі 24<sup>0</sup>С в певній точці ПБЗС при початковому значенні рН<sub>0</sub>=7,7. Отже за формулою 5, рівень випаровування дорівнює:

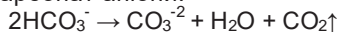
$$\% = 10^{3,68(8,751 - 7,7 - 0,69)} = 10^{1,32848} = 21,3\%$$

Значення рН=8,751 було узятє з динаміки зразка поливної води ГНС ПБЗС із масою 118 г. Значення відповідало відсотку випаровування 20,03%. Різниця становить 1,27%, що становить 6,3% загального відхилення від істинного результату. Даний відсоток відхилення є не досить високим, тому рівняння можна використовувати для знаходження рівня випаровування, знаючи значення початкового рН<sub>0</sub> і рН в певній точці відбору поливної води.



Але необхідно враховувати, що значення істинні лише до 70% значення випаровування поливної води і не враховуються інші зовнішні фактори, які можуть впливати на значення рН.

Основна причина зміни рН в результаті випаровування – зміна співвідношення концентрацій розчинних карбонатів і гідрокарбонатів в поливній воді. Підвищення температури води зумовлює хімічний процес перетворення гідрокарбонат-аніонів в карбонат-аніони:



Константа гідролізу карбонат-аніонів має вище значення, ніж гідрокарбонат-аніонів значення лужності поливної води буде підвищуватися. Тому, в подальшому, необхідно враховувати трансформацію співвідношення карбонат- і гідрокарбонат-аніонів для кращого розуміння причин зміни рН поливної води в результаті випаровування.

#### Висновки.

1. Рівень рН поливної води ГНС ПБЗС зростає із збільшенням рівня випаровування.
2. Динаміка зростання рН досліджуваної поливної води описується логарифмічною регресією, яка має високу статистичну значущість.
3. Динаміка зростання рН досліджуваної води не залежить від її початкової маси.
4. Виведені математичні моделі, виходячи із рівняння логарифмічної регресії, можна застосовувати для обчислення рівня рН або рівня випаровування в будь-якій точці ПБЗС.
5. Процес динаміки рН поливної води від рівня випаровування залежить від співвідношення карбонат- і гідрокарбонат-аніонів, що потребує подальшого дослідження.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Балюк С.А., Ладних В.Я., Чаусова Л.А., Кукоба П.І., Гоголев І.М. Якість природної води для зрошення. *Держстандарт України. ДСТУ 2730-94*. К. 1994., С. 3–14.
2. Данилов Ю.Д. Изменение коллигативных свойств деминерализованной воды в процессе фильтрации/дистилляции. Факультет биоинженерии, университет штата Вашингтон.
3. Мусиенко А.В. Влияние оросительной воды на засоление и осолонцевание почв Ингулецкого массива. *Мелиорация и водное хозяйство*. К., Вып. 9. С. 69–77.
4. Інформація про еколого-меліоративний стан на зрошувальних і прилеглих землях по Миколаївському МУВМГ на початок вегетаційного періоду 2014 року. Державне агентство водних ресурсів. Снігурівська гідрогеолого-меліоративна партія. 2014 р. С. 1–14.
5. Ткачук В.Г. Изменения мелиоративно-гидрогеологических условий водораздельных массивов под влиянием орошения. К.: Урожай, 1970. 248с.
6. Ушкаренко В.О. Землі Інгулецької зрошувальної системи: стан та ефективно використання / за наук. ред.: В.О. Ушкаренко, Р.А. Вожегова. К.: Аграр. наука, 2010. С. 50–67.
7. N. Grotthus mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 244, 1995. P. 456–462;

8. Marx D. The nature of the hydrated excess proton in water / D. Marx, M. E. Tuckerman, M. Parrinello. *Nature* 397, 1999. P. 601–604.

9. Marx D. Solvated excess protons in water, quantum effects on the hydration structure / D. Marx, M. E. Tuckerman, M. Parrinello. *J. Phys. Condens. Matter* 12, 2000. P. 153–154.

10. Markovich O. Structure and energetics of the Hydronium Hydration shells / O. Markovich, N. Agmon. *The J. of Physical Chemistry A Letters*. 2007. N 111. P. 876–885.

#### REFERENCES:

1. Balyuk, S.A., Ladnyh, W.Y., Chausova, L.A., Kukoba, P.I., & Gogolyev, I.M. (1994). Yakist prirodnoyi vody dlya zrosheniya [The quality of natural water for irrigation]. DSTU 2730-94 [The state standard of Ukraine 2730-94]. Kyiv [in Ukrainian].
2. Danilov, Y.D. (2016). Zmienenie kolligativnih svoystv demineralizovanoj vody v processe filtratsiy/distilyatsiy [Changing the colligative properties of demineralized water during the filtration/distillation process] Department of Bioengineering, University of Washington, DC.
3. Musiyenko, A.V. Wliyanie orositelnoy vody na zasolyeniye i osoloncevaniye pochv Inguletskogo massiva [Influence of irrigation water on salinization and solonetzation of Soils of Ingulets Massif]. *Melioration and water management Kyiv*, 9, 69–77.
4. Informatsia pro ekologo-melioratyvnyi stan na zroshuvalnyh i pryleglyh zemlyah po Mykolayivskomu MUVMG na pochatok vegetatsiyного period 2014 roku (2014). [Information on the ecological and reclamation condition of irrigation and adjoining lands in the Mykolaiv IWPMG at the beginning of the growing season 2014] Derzavne agenstvo wodnyh resursiv. Snigurivska gidrogeologo-melioratyvna partia. [State Agency of Water Resources. Sniguriv Hydrogeological and Reclamation Party] S. 1–14 [in Ukrainian].
5. Tkachuk, V.G. (1970). Zmieneniye melioratyvno-gidrogeologichnyh usloviy vodorazdelnyh massivov pod viyaniyem orosheniya [Changes in the reclamation and hydrogeological conditions of divide massifs under the influence of irrigation]. K.: Urozhay [in Russian].
6. Ushkarenko, V.O. (2010). Zemly Inguletskoyi zroshuvalnoyi systemy: stan ta efektyvne vykorystannya [The lands of the Ingulets irrigation system: state and efficient use]. K.: Agrar. Nauka [in Ukrainian].
7. N. Grotthus mechanism (1995). *Chem. Phys. Lett.*, 244, P. 456–462;
8. Marx, D. (1999). The nature of the hydrated excess proton in water / D. Marx, M. E. Tuckerman, M. Parrinello. *Nature* 397, pp. 601-604.
9. Marx, D., Tuckerman, M.E., & Parrinello, M. (2000). Solvated excess protons in water, quantum effects on the hydration structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, pp. 153–154.
10. Markovich, O., & Agmon, N. (2007). Structure and energetics of the Hydronium Hydration shells. *The Journal. of Physical Chemistry Letters*, 111. pp. 876–885.