

Gėlo požeminio vandens organinės medžiagos suminių rodiklių koreliaciniai ryšiai

Jurga Arustienė,
Vytautas Juodkazis

Arustienė J. and Juodkazis V. Correlation among the summarised indices of fresh groundwater organic matter. *Geologija*. Vilnius. 2001. Nr. 35. P. 44–55. ISSN 1392–110X.

Groundwater always contains organic compounds. Some of them are carcinogenic or hazardous to man. The main index of organic matter content in groundwater is the concentration of total dissolved organic carbon. It is possible to detect its concentration directly or by the value of oxygen required to oxidise the organic matter. In the paper, data on the correlation of the summarised indices – concentration of organic carbon (C_{org}) and permanganate oxidation (PO) and bichromate oxidation (BO) are presented. The investigations have been carried out within the State Science Program “Lithosphere” in order to assess the impact of organic matter on the quality of fresh groundwater used for drinking water supply.

Keywords: fresh groundwater, organic matter, summarised indices of organic matter

Received 10 November 2001, accepted 15 November 2001

Jurga Arustienė, Vytautas Juodkazis. Department of Hydrogeology and Engineering Geology, Vilnius University, M. K. Čiurlionio 21, LT-2009, Vilnius, Lithuania

ĮVADAS

Organinė medžiaga – tai visi cheminiai anglies junginiai, išskyrus jos oksidus ir karbonatus. Daugiausia organinė medžiaga yra susijusi su gyvais organizmais, tačiau yra ir tokių organinių junginių, kurie neaptinkami gyvajame pasaulyje. Organinių junginių gamtoje ir antropogenuotoje aplinkoje yra labai daug. Vandenyje jų identifiukuota per 2000, iš kurių 750 aptikta geriamame vandenyje. Didžioji jų dalis yra farmakologiškai aktyvūs, turi kancerogeninių ar kitokių žmogaus organizmui kenksmingų savybių (Guidelines for..., 1984). Kadangi gėlas požeminis vanduo yra plačiai naudojamas kaip geriamas vanduo, tai organinės medžiagos tyrimai tampa sudėtinė hidrogeocheminių tyrimų dalimi. Tam būtina kryptinga tyrimų strategija, nes atskirų organinių junginių nustatymas – tobulos laboratorinės įrangos ir daug darbo sąnaudų reikalaujantis darbas. Todėl atliekant bendro pobūdžio regioninius organinės medžiagos tyrimus dažniausiai naudojamos apibendrintais arba suminiais jos kiekio požeminiame vandenyje rodikliais.

Svarbiausiu organinės medžiagos rodikliu yra bendros požeminiame vandenyje ištirpusios organinės anglies (C_{org}) koncentracija, nustatyta tiesioginiu persulfatinės-ultravioletinės oksidacijos būdu. Paprasčiau (bet ne tiksliau) organinės medžiagos kiekis nustatomas pasitelkus cheminio deguonies sunaudojimo rodiklį (*chemical oxygen demand* – COD). Tam tikslui naudojami du oksidatoriai: kalio permanganatas – $KMnO_4$ ($ChDS_{Mn}$) ir/ar kalio bichromatas – $K_2Cr_2O_7$ ($ChDS_{Cr}$). Rezultatas išreiškiamas oksidavimui sunaudoto deguonies kiekiu ($mg/l O_2$), vadinamu atitinkamai permanganato (PS) ir bichromato (BS) skaičiais. Kalio bichromatas yra stipresnis oksidatorius – jis oksiduoja 95–98% vandenyje esančios organinės medžiagos. Kalio permanganatas oksiduoja tik lengvai oksiduojamus organinius junginius, kurie dažnai sudaro 25–50% bendro organinės medžiagos kiekio. Tačiau permanganato skaičius požeminiame vandenyje buvo ir dabar dar nustatinėjamas dažniau negu bichromato. Todėl nustatius koreliacinį ryšį tarp permanganato ir bichromato skaičių galima gauti papildomos regioninės informacijos apie organinės anglies kiekį vandenyje.

Organinėje medžiagoje esančiam anglies kiekiui apskaičiuoti bichromato skaičius dauginamas iš 0,375. Tai koeficientas, rodantis anglies ir deguonies ekvivalentinio kiekio santykį medžiagoje ($C_{org.ap.} = ChDS_{Cr} \times 12/32 = ChDS_{Cr} \times 0,375$ mg/l). Taigi, tiriant organinę medžiagą požeminiame vandenyje, nustatomas permanganato bichromato skaičius; * organinė anglis, apskaičiuota naudojant bichromato skaičių ($C_{org.aps.}$), organinė anglis, nustatyta tiesioginiais tyrimais ($C_{org.ties.}$). Radus koreliacinį ryšį tarp bichromato ir permanganato skaičių, taip pat tarp $C_{org.aps.}$ ir $C_{org.ties.}$, būtų galima patikimiau nustatyti organinės medžiagos regioninės sklaidos dėsninumus gėlame požeminiame vandenyje.

nių paveiktomis sąlygomis besiformuojantį požeminį vandenį.

INFORMACIJOS ŠALTINIAI IR ANALITINIŲ TYRIMŲ METODIKA

Nustatant koreliacinius ryšius tarp suminių organinės medžiagos rodiklių, tyrimai buvo atliekami šešiuose poligonuose būdingiausiomis Lietuvai hidrogeologinėmis sąlygomis. Vanduo buvo imamas iš skirtingos genezės ir amžiaus uolienų: jūrinių nuogulų gruntinio vandeningo sluoksnio (Kuršių marių rytinės pakrantės poligonas), įvairios genezės gruntinio (Verkių regioninio parko), tarpmoreninių vandenin-

TERMINAI IR SIMBOLIAI

- | | |
|--|--------------------------------|
| • Organinė medžiaga/ <i>Organic matter</i> | — OM/OM |
| • Cheminis deguonies sunaudojimas/ <i>Chemical oxygen demand</i> | — ChDS/COD |
| ➤ Permanganato skaičius/ <i>Permanganate oxidation</i> | — PS = $ChDS_{Mn}/PO$ |
| ➤ Bichromato skaičius/ <i>Bichromate oxidation</i> | — BS = $ChDS_{Cr}/BO$ |
| • Organinė anglis/ <i>Organic carbon</i> | — $C_{org.}/C_{org}$ |
| ➤ Apskaičiuota pagal $ChDS_{Cr}$ / <i>Calculated from BO</i> | — $C_{org.aps.}/C_{org.cal.}$ |
| ➤ Nustatyta tiesioginiu būdu/ <i>Determined directly</i> | — $C_{org.ties.}/C_{org.dir.}$ |

Mintis nustatyti koreliacinį ryšį tarp vandenyje ištirpusios organinės medžiagos suminių kiekybinių rodiklių nėra nauja. Tirtas buvo paviršinis ir požeminis vanduo. Nustatyta, kad paviršinio vandens atveju permanganato skaičiaus ir organinės anglies kiekio santykis ($PS/C_{org.ties.}$) gali kisti 0,5–1,3 intervale (Мальцева, Тарасов, Смирнов, 1987). Pirmieji šiai problemai skirti apibendrinantys tyrimai Lietuvoje atlikti prieš 4–5 metus, kuriuose, naudojantis konkrečia faktime medžiaga, aptarti ryšiai tarp permanganato ir bichromato skaičių, taip pat jų hidrogeocheminė prasmė (Klimas, 1995; 1996). Vėliau, susikaupus didesniai duomenų kiekiui, buvo statistiškai apdoroti minėtų rodiklių (per 500 analizų), gautų tiriant daugiausiai miestų vandenviečių geriamą vandenį, duomenys. Pagal permanganato ir bichromato santykį, taip pat pagal organinės medžiagos pobūdį visa statistinė imtis buvo suskirstyta į dvi grupes su dviem pogrupiais kiekvienoje (Žemaitis, 2000). Panašus kelias buvo pasirinktas ir atliekant šiuos tyrimus, kurie vykdomi kaip valstybinės mokslo programos „Litosfera“ sudėtinė dalis. Tačiau šiuo atveju duomenys apie suminius požeminiame vandenyje ištirpusios organinės medžiagos rodiklius buvo gauti tiriant daugiausiai įvairios genezės nuogulose bei skirtingo amžiaus uolienose natūraliomis ir antropogeninių veik-

gų sluoksnių (Širvintų-Molėtų ir Trakų poligonai), sukarstėjusio Įstro-Tatulos vandeningo sluoksnio (Lietuvos karstinio regiono poligonas) ir Šventosios-Upninkų vandeningojo komplekso (Šiaurinės Lietuvos poligonas) (1 pav.). Be to, šiam tikslui buvo panaudoti ir valstybinio požeminio vandens monitoringo bazėje sukaupti duomenys, tolygiai dengiantys visą gėlą požeminio vandens zoną. Visa duomenų imtis sudarė 540 analizų. Apdorojant duomenis ir nustatant koreliacinius ryšius panaudoti statistiniai metodai. Tiesioginiu būdu organinė anglis buvo rasta 123 mėginiuose.

Mėginiai organinės medžiagos rodikliams gauti buvo imami ir saugomi laikantis visuotinai pripažintų metodinių reikalavimų (Nielsen, 1991; Požeminio vandens..., 1999): stengtasi apsaugoti vandenį nuo galimo užteršimo organine medžiaga, taip pat siekiant išvengti kontakto su oru, mėginių tara buvo aklinau užpildoma vandeniu ir iki laboratorinio tyrimo mėginiai buvo saugomi šaldytuve.

Permanganato skaičius nustatytas standartinė procedūra oksiduojant organinę medžiagą kalio permanganatu rūgščioje terpėje. Tyrimai buvo atlikti VU Hidrogeocheminių tyrimų laboratorijoje. Bichromato skaičius buvo gautas UAB „Grotas“ laboratorijoje naudojant kalio bichromatą kaip oksidatorių rūgš-

1 lentelė. Statistiniai suminių organinės medžiagos rodiklių parametrai
Table 1. Statistical characteristics of summarised organic matter indices

Suminiai parametrai Summarised indices	Mėginių skaičius Count	Statistiniai parametrai / Statistical parameters						
		vidurkis average	mediana median	minimumas minimum	maksimumas maximum	25% kvartilis quartile	75% kvartilis quartile	standartinis nuokrypis standard deviation
ChDS _{Mn}	539	2,2	1,7	0,16	10,8	1,1	2,8	1,7
ChDS _{Cr}	533	7,1	5,2	0,77	36,7	3,5	8,3	7,1
C _{org.aps.} *	533/123	2,6/2,8	1,9/2,1	0,3/0,4	13,7/13,7	1,3/1,4	3,1/3,0	2,2/2,6
C _{org.ties.}	123	3,4	2,8	0,11	19,0	1,8	4,0	2,7

* Iš ChDS_{Cr} apskaičiuota organinė anglis: pirmasis skaičius – visa imtis, antrasis – mėginiai, imti tiesiogiai organinei angliai (C_{org.ties.}) nustatyti.

* Value calculated from bichromate oxidation: first number – all data set; second number – data set for direct determination of organic carbon.

nio, tarpmoreninių ir prekartero vandeningų sluoksnių vandens nėra. Išimtį sudaro tik jūrinių, pelkių ir šlapiųjų žemių gruntinis vanduo, kuriame organinės medžiagos yra gerokai daugiau: cheminis deguonies sunaudojimas pagal manganą siekia 60, o pagal chromą – 120 mg/l O₂, arba 45 mg/l organinės anglies (C_{org.aps.}). Todėl, nustatant statistinius OM suminių rodiklių parametrus, šie duomenys iš bendro masovo buvo išbraukti. Mūsų tyrimais, gautos organinės medžiagos koncentracijos kaitos diapazonas gruntuose vandenyje gerai siejasi su literatūrinuose šaltiniuose nurodomais duomenimis (Deutsch, 1997 ir kt.).

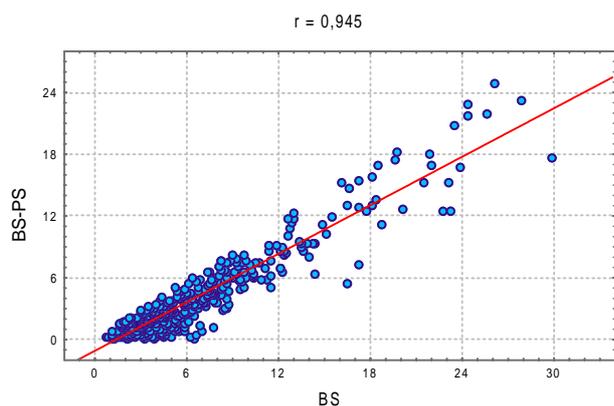
Bichromato ir permanganato skaičių verčių tarpusavio priklausomybė nėra vienareikšmiška. Turimi duomenys rodo, kad bichromato skaičiaus vertės yra didesnės už permanganato skaičiaus vertes nuo 1,1 iki keliolikos kartų. Jei tarsime, kad bichromatu yra oksiduojama praktiškai visa organinė medžiaga, tai tada permanganatu oksiduota organinės medžiagos

dalis didesnėje mėginių dalyje (65%) sudaro nuo 25 iki 75%. Tačiau 20% mėginių minėta dalis sudaro mažiau nei 25% ir net 15% visų mėginių daugiau nei 75% organinės medžiagos (2 lentelė). Didėjant santykiui tarp bichromato ir permanganato skaičių, eksponentiškai didėja permanganatu neoksiduotos, t. y. sunkiai oksiduojamos, organinės medžiagos dalis požeminiame vandenyje.

Permanganato skaičiaus reikšmės tik iš dalies atspindi bendrus organinės medžiagos sklaidos dėsningumus, tačiau naudojamos kartu su bichromato skaičiumi, kaip minėta ir kituose jau cituotuose darbuose, suteikia papildomos vertingos informacijos apie organinės medžiagos pobūdį – lengvai ir sunkiai oksiduojamos medžiagos santykį požeminiame vandenyje. Kuo didesnę dalį požeminiame vandenyje sudaro humusinės medžiagos (fulvo ir humuso rūgštys), tuo didesnė yra permanganatu oksiduotos organinės medžiagos dalis. Tai patvirtina ir bichromato skaičiaus santykis su skirtumu tarp bichromato ir

2 lentelė. Požeminio vandens grupės, išskirtos pagal bichromato (BS) ir permanganato (PS) skaičių santykį, bei vandenyje ištirpusios organinės medžiagos savybės
Table 2. Groundwater groups according to the bichromate and permanganate oxidation (BO/PO) ratio and characteristics of dissolved organic matter

BS/PS santykio grupė BO/PO ratio group	BS/PS santykis BO/PO ratio	Permanganatu oksiduotos OM dalis % Part of OM oxidised by permanganate	BS vidurkis mg/l O ₂ BO average	C _{org.aps.} vidurkis mg/l C _{org.cal.} average	PS vidurkis mg/l O ₂ PO average	BS–PS koreliacinis ryšys BO–PO Correlation (r)	Mėginių skaičius Count (N)	% nuo bendro mėginių skaičiaus % from total count
1	<1,3	>75	3,42	1,28	3,13	0,985	71	15,6
2	1,3–2,0	50–75	4,48	1,68	2,62	0,984	102	22,5
3	2,0–4,0	25–50	7,34	2,81	2,72	0,947	191	42,1
4	>4,0	<25	9,25	3,47	1,39	0,852	90	19,8



2 pav. Koreliacinio ryšio tarp bichromato skaičiaus (BS) ir skirtumo tarp bichromato ir permanganato skaičių (BS – PS) grafikas

Fig. 2. Correlation graph between bichromate oxidation (BO) and difference between bichromate and permanganate oxidation (BO – PO)

permanganato skaičių (BS/BS – PS). Šio santykio grafikas yra tiesė, o koreliacijos koeficientas artimas vienetui ($r = 0,945$). Tai byloja, kad didėjant absoliučioms BS reikšmėms didėja ir sunkiai oksiduojamos organinės medžiagos kiekis (2 pav.).

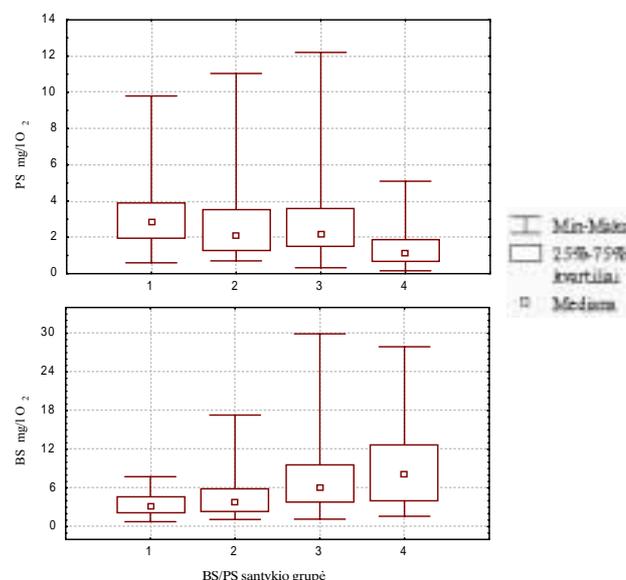
Pasinaudojus BS ir PS santykiu, išbandytus taškus galima išskirti į atskiras grupes, kuriose požeminis vanduo pasižymi savitomis organinės medžiagos formavimosi sąlygomis. Santykio reikšmės grupuotos pagal permanganatu oksiduotos organinės medžiagos dalį. Išskirtos keturios grupės: 1) BS/PS santykis mažesnis nei 1,3 – permanganatu oksiduota daugiau nei 75% organinės medžiagos; 2) BS/PS nuo 1,3 iki 2,0 (75–50%); 3) BS/PS nuo 2,0 iki 4,0 (50–25%); 4) BS/PS > 4,0 (<25%) (žr. 2 lentelę). Permanganato skaičiaus reikšmės grupių viduje yra pasiskirsčiusios panašiai ir tarp jų nėra esminio skirtumo, tuo tarpu bichromato skaičiaus reikšmių pasiskirstymo skirtumas atskirose grupėse yra reikšmingas. Tai leidžia padaryti kai kurias išvadas. Pirmia, visos aktyvios apytakos zonos gėlame požeminiame vandenyje lengvai oksiduojamos organinės medžiagos kiekis yra maždaug vienodas ($PS = 2\text{--}4 \text{ mg/l O}_2$) nepriklausomai nuo to, kokio amžiaus ir litologijos uolienose jis yra susikaupęs. Išimtimi yra tik 4-ai grupei priskirtas vanduo, kur minėtos organinės medžiagos yra mažiau (3 pav., A). Antra, bichromato skaičiaus pasiskirstymas atskirose grupėse dar kartą patvirtina išvadą, kad skirtumą tarp bendros organinės medžiagos ir permanganato skaičiaus sudaro sunkiai oksiduojama medžiaga (3 pav., B).

Pirmos grupės požeminiame vandenyje vyrauja lengvai oksiduojama organinė medžiaga – permanganato skaičiaus vidurkis yra didesnis nei kitų grupių ir

siekia $3,4 \text{ mg/l O}_2$, o bendras organinės medžiagos kiekis yra nedidelis (C_{org} vidurkis – $1,3 \text{ mg/l}$). Reikia paminėti, kad šios grupės vanduo būdingas ir natūraliai organine medžiaga praturtintų kvartero nuogulų (pelkinių, jūrinių) gruntiniam vandeniui, kur didesnę organinės medžiagos dalį sudaro lengvai oksiduojama medžiaga (PS vidurkis siekia 13 mg/l O_2); atitinkamai padidėja ir bichromato bei bendros organinės anglies kiekis ($12,5 \text{ mg/l O}_2$ ir $4,7 \text{ mg/l}$).

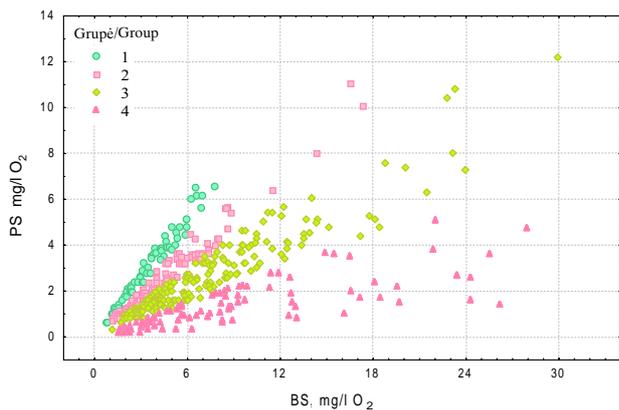
Antros grupės požeminiame vandenyje bendras organinės medžiagos kiekis kiek didesnis, ir nors lengvai oksiduojamos medžiagos dalis yra mažesnė, tačiau ji lieka vyraujanti. Trečios grupės vandenyje padidėja bendros organinės medžiagos kiekis ($C_{\text{org.aps.}}$) – $2,81 \text{ mg/l}$, o sunkiai oksiduojama medžiaga sudaro 50–75%. Ketvirtos grupės vandenyje vyrauja sunkiai oksiduojama medžiaga ($C_{\text{org.aps.}}$ kiekis yra didžiausias – $3,47 \text{ mg/l}$), kai tuo tarpu permanganato skaičiaus reikšmės yra mažiausios – vidurkis $1,39 \text{ mg/l O}_2$. Tai byloja apie papildomą organinės medžiagos prinešimą ir galimą taršą. Šios grupės vanduo būdingas gruntiniam ir tarpmoreninių sluoksnių vandeniui. Gamtoje vyrauja 2 ir 3 grupės vanduo. Išskirsčius visą statistinę imtį į minėtas 4 grupes, gaunamas informatyvus BS ir PS rodiklių priklausomybės grafikas (4 pav.).

Šios išvados padarytos atsižvelgiant į tai, kad pagal $ChDS_{Cr}$ duomenis apskaičiuotos organinės medžiagos kiekis ($C_{\text{org.aps.}}$) pakankamai tiksliai nusako

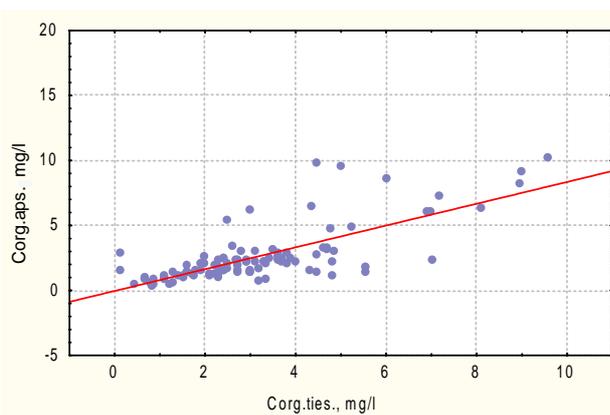
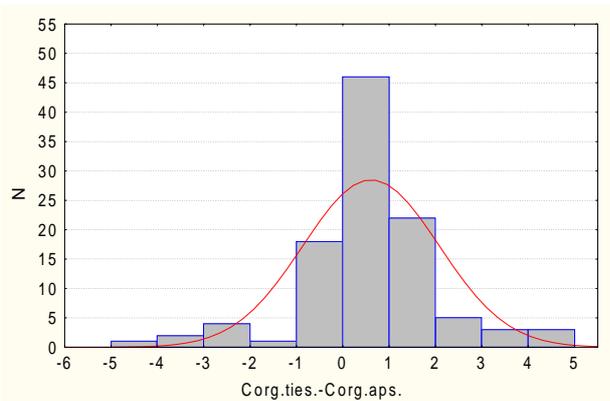


3 pav. Organinės medžiagos suminių rodiklių stulpelinė diagrama: A – permanganato skaičiaus (PS); B – bichromato skaičiaus (BS)

Fig. 3. Box plots for organic matter summarised indices: A – permanganate oxidation (PO); B – bichromate oxidation (BO)



4 pav. Permanganato (PS) ir bichromato (BS) skaičių tarpusavio priklausomybės grafikas
Fig. 4. Correlation graph between permanganate (PO) and bichromate (BO) oxidation



5 pav. Organinės anglies reikšmių grafikai: A – organinės anglies, nustatytos tiesiogiai ir apskaičiuotos iš BS reikšmių skirtumo ($C_{org.ties.} - C_{org.aps.}$), statistinio pasiskirstymo grafikas; B – organinės anglies, nustatytos tiesiogiai ($C_{org.ties.}$) ir apskaičiuotos iš BS ($C_{org.aps.}$), koreliacinės priklausomybės grafikas
Fig. 5. Graphs of organic carbon concentrations: A – statistical distribution of differences between organic carbon determined directly and calculated from bichromate oxidation ($C_{org.cal.}$); B – correlation between organic carbon determined directly ($C_{org.dir.}$) and calculated from bichromate oxidation ($C_{org.cal.}$)

organinės medžiagos kiekį, nustatomą tiesioginiais metodais. Organinė anglis tiesioginiu (persulfatinu-ultravioletiniu) būdu buvo nustatyta 123 mėginiuose. Gauti rezultatai rodo, kad skirtumas tarp $C_{org.ties.}$ ir $C_{org.aps.}$ kinta nuo -5 iki $4,6$ mg/l (vyraujantis skirtumas nuo $-0,1$ iki $1,3$ mg/l). Pastebima tokia tendencija, kad daugeliu atvejų (71 iš 88), kai BS reikšmės yra mažesnės nei 10 mg/l O_2 , organinės anglies reikšmės, apskaičiuotos iš BS ($C_{org.aps.}$), yra mažesnės už tiesioginiu būdu nustatytas organinės anglies reikšmes ($C_{org.ties.}$). Kai BS reikšmės yra didesnės už 10 mg/l O_2 , apskaičiuotos organinės anglies reikšmės didesnės už nustatytas (10 mėginių iš 18 -os).

Atidžiau pažvelgus į grafiką (5 pav., A) matyti, kad organinės anglies tyrimo rezultatai, gauti tiesioginiu būdu ir apskaičiuoti iš $ChDS_{Cr}$ reikšmių, skiriasi nedaug. Apie 60% mėginių šis skirtumas yra nuo 0 iki 1 mg/l. Apie neblogą rezultatų sutapimą byloja ir koreliacinės priklausomybės grafikas bei apskaičiuotas koreliacijos koeficientas ($r = 0,807$). Tačiau akivaizdu, kad minėtų dviejų rodiklių vertės yra artimesnės esant mažesnei organinės medžiagos koncentracijai vandenyje (5 pav., B). Geriausias šių dviejų dydžių sutapimas gautas Šventosios-Upninkų komplekso požeminiame vandenyje, o blogiausias – Molėtų tyrimų poligono požeminiame vandenyje. Iš dalies skirtumą tarp organinės anglies koncentracijų vandenyje, nustatytų dviem skirtingais būdais, matyt, galima būtų paaiškinti taikomų metodų ypatumais – kalio bichromatu oksiduojama ne visa organinė medžiaga (iki 95–98%).

ORGANINĖS MEDŽIAGOS RODIKLIŲ REGIONINĖS SKLAIDOS YPATUMAI

Tiriant organinės medžiagos suminių rodiklių tarpusavio priklausomybes svarbu išaiškinti šių rodiklių regioninės sklaidos ypatumus ir nustatyti, nuo ko priklauso BS/PS santykio išskirtų atskirų grupių požeminio vandens formavimasis.

Gruntinio vandens tyrimai buvo atliekami Širvintų-Molėtų poligone, Verkių regioniniame parke, Šiaurės Lietuvos karstiniame rajone, Kuršių marių rytinėje pakrantėje ir palyginimui valstybinio monitoringo postų grėžiniuose (žr. 1 pav.). Mėginiai buvo imami daugiausiai iš kastinių šulinių. Taip buvo ištirtas įvairių genetinių uolienų tipų gruntinis vanduo (3 lentelė).

Verkių regioniniame parke šuliniai įrengti daugiausiai smėlingose aliuvinėse ir fliuvioglacialinėse nuosėdose (6 pav., A). Nors gruntinis vanduo užterštas nitratais (vidurkis 46 mg/l), jo makrokomponentinė sudėtis atitinka smėlingų nuogulų gruntinio vandens sudėtį monitoringo grėžiniuose (Arustienė, 2001). Or-

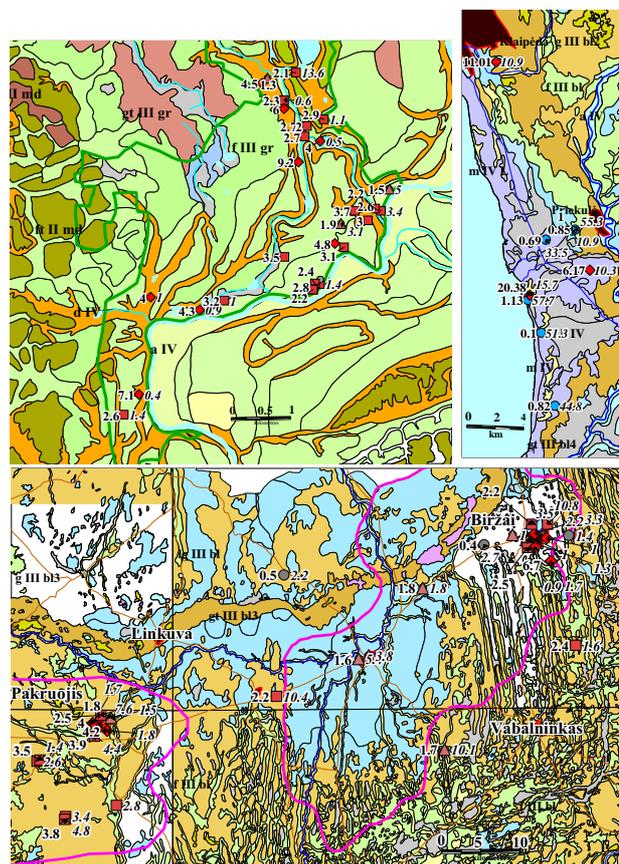
3 lentelė. Organinės medžiagos suminių rodiklių pasiskirstymas atskirų objektų gruntiniame vandenyje*
 Table 3. Statistical distribution of summarised organic matter indices in shallow groundwater of the study areas

Analitės Chemical components	Tirti objektai / Investigated areas				
	Širvintų-Molėtų Širvintai-Molėtai (n = 10)	Kuršių marių Kuršiai Lagoon (n = 10)	Verkių Verkiiai park (n = 30)	Šiaurės Lietuvos Northern Lithuania (n = 33)	Valstybinio monitoringo gręžiniai Observational wells (n = 140)
ChDS _{Mn} (mg/l O ₂)	3,5*	33,5	1,4	2,4	1,9
PO	2,6–4,8	10,9–51,3	0,9–1,8	1,8–3,8	1,1–3,2
ChDS _{Cr} (mg/l O ₂)	24,1	47,3	4	7,6	3,7
BO	19,8–25	23,3–65,1	3,2–6,2	3,0–12,3	2,6–6,1
C _{org.aps.} (mg/l)	9,1	8,3	1,5	2,9	3,0
C _{org.calc.}	7,4–9,4	7,4–9,3	1,2–2,3	1,5–4,7	2,0–4,2
C _{org.ties.} (mg/l)	5,5	–	2,4	–	–
C _{org.dir.}	3,5–9,5	–	1,6–3,8	–	–
BS/PS santykis	5,2	1,0	2,9	2,4	1,9
BO/PO ratio	4,0–8,2	0,8–6,2	2,3–4,0	1,8–3,8	1,3–3,1

* Skaitiklyje – mediana (median), vardiklyje – 25 ir 75% kvartilai (qartiles)

ganinės medžiagos tokiam vandenyje yra nedaug: C_{org.ties.} medianinė reikšmė – 2,4 mg/l (3 lentelė), maža ir organinių rūgščių koncentracija. Smėlingose nuogulose vyrauja palankios oksidavimo sąlygos – ištirpusio deguonies koncentracija siekia nuo 5,2 iki 8,3 mg/l. Pagal bichromato ir permanganato skaičių santykį toks vanduo daugiausiai priklauso 3-iai grupei – lengvai oksiduojama organinė medžiaga sudaro mažiau nei vieną trečiąją bendro organinės medžiagos kiekio. Reikia pažymėti, kad gautas organinės anglies kiekis, nustatytas tiesioginiu būdu (C_{org.ties.}), yra vidutiniškai 20% (apie 1 mg/l) didesnis nei apskaičiuotas iš bichromato skaičiaus (C_{org.aps.}).

Šiaurės Lietuvoje mėginiai buvo imami iš karstėjančio Įstro-Tatulos vandeningo sluoksnio Biržų ir Pasvalio rajonuose, o palyginimui – daugiausiai iš glacialinių nuogulų gruntinio vandens Pakruojo rajone (6 pav., B). Karstinio gruntinio vandens sudėtis priklauso nuo devono uolienų litologijos – jame daugiau sulfatų, tačiau organinės medžiagos sklaidą lemia šulinio antropogeninė aplinka. Kvartero glacialinių nuogulų (moreninio priemolio) gruntiniame vandenyje bendrosios mineralizacijos bei HCO₃, SO₄, Cl, Na reikšmės yra gerokai didesnės už fonines šio genetinio tipo vandens monitoringo tinklo gręžiniuose (Arustienė, 2001). Tai intensyvios taršos požymis. Vandens taršą tiek aktyvaus karsto zonoje, tiek už jo ribų rodo ir didelės nitratų koncentracijos – vidutinė siekia 85 mg/l (mediana 38 mg/l) (4 lentelė). Suminių organinės medžiagos rodiklių reikšmės – PS vidurkis kinta 1,9–4,4, o BS – 4,4–11,9 mg/l O₂ intervale yra panašios į fonines – atitinkamai 3,05 ir 6,3 mg/l O₂ (Arustienė, 2001). Šių rodiklių tarpusavio santykis kinta nuo 1,8 iki 3,8. Visų išskirtų grupių



6 pav. Organinės medžiagos suminių rodiklių pasiskirstymo gruntiniame vandenyje schema: A – Verkių regioniniame parke, B – Šiaurės Lietuvos karstiniame rajone, C – Kuršių marių rytinėje pakrantėje (sutartinius ženklus žr. 7 pav.)

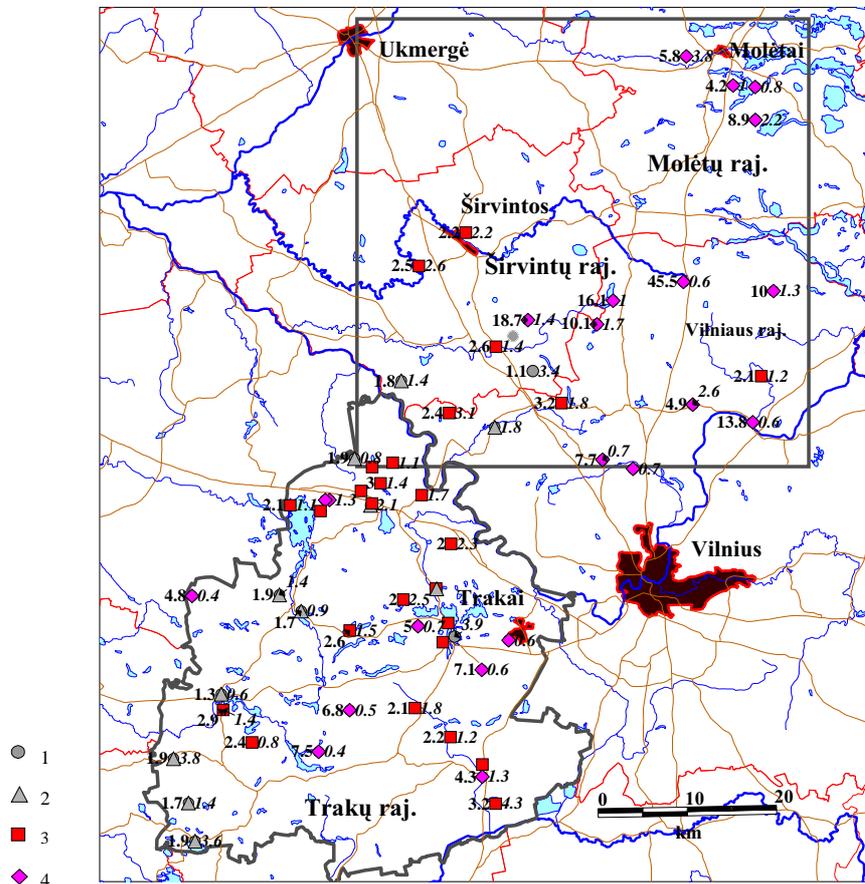
Fig. 6. Distribution scheme of organic matter summarised indices in shallow groundwater: A – Verkiiai regional park; B – karst region of Lithuania; C – Kuršiai Lagoon eastern coast (see legend in Fig. 7)

4 lentelė. Šiaurės Lietuvos karstinio rajono gruntinio vandens organinės medžiagos suminių rodiklių ir cheminių komponentų vidutinės reikšmės skirtingose vandens grupėse, išskirtose pagal BS/PS santykį
 Table 4. Average summarized indices of chemical compounds and organic matter in groundwater of different BO/PO ratio groups in the karst region of North Lithuania

Analitės Chemical component	1–2 grupė / Group 1–2 BS/PS(BO/PO)<2 (n = 11)	3 grupė / Group 3 BS/PS(BO/PO) = 2–4 (n = 13)	4 grupė / Group 4 BS/PS(BO/PO)>4 (n = 6)
ChDS _{Mn} (PS)	2,9	4,4	1,9
ChDS _{Cr} (BS)	4,4	11,9	9,3
C _{org,aps.}	1,6	4,4	3,5
T ^o , C	8,5	10,7	10,2
Eh	83	129	127
SO ₄ ⁻	540	174	86
Cl ⁻	51	114	47
HCO ₃ ⁻	428	595	440
NH ₄ ⁺	0,2	0,5	0,3
NO ₃ ⁻	68	70	42

vandenyje lengvai oksiduojamos medžiagos kiekis yra panašus, tuo tarpu bendrą organinės anglies kiekį lemia sunkiai oksiduojama organinė medžiaga – BS reikšmės išskirtose grupėse labai skiriasi. Pirmos ir antros grupės vanduo (sudaro apie 37% imties) pasižymi mažiausiomis BS ir bendros organinės medžiagos kiekio reikšmėmis. Toks vandens tipas yra būdingas gipsingų uolienų gruntiniam vandeniui. Trečios grupės vanduo yra labiausiai paplitęs (sudaro 43%) ir atspindi organinės medžiagos formavimosi sąlygas glacigeninių nuogulų gruntiniame vandenyje, kai veikia išsklaidyta žemės ūkio ir sodybų aplinkos antropogeninė apkrova (4 lentelė).

Kuršių marių pakrančių jūrinių nuogulų, turinčių daug organinės medžiagos, gruntinis vanduo pasižymi specifine sudėtimi (6 pav., C). Jis yra atmosferinės kilmės, bendra visų pagrindinių jonų koncentracija yra nedidelė, išskyrus kalio joną, kurio vidutinė reikšmė siekia 66 mg/l. Tokiame vandenyje organinės medžiagos daugiau negu kitur: PS reikšmės kinta nuo 11 iki 51 mg/l O₂. Būdinga, kad artimos yra ir BS reikšmės. Pagal šių rodiklių santykį tai pirmos grupės



7. pav. Organinės medžiagos suminių rodiklių pasiskirstymo Širvintų-Molėtų ir Trakų poligonų tarpmoreninių sluoksnių vandenyje schema; 1–4 požeminio vandens grupės pagal BS/PS santykį: 1 – BS/PS<1,3; 2 – BS/PS = 1,3–3,0; 3 – BS/PS = 2,0–4,0; 4 – BS/PS >4,0; skaičius kairėje – BS/PS reikšmė, dešinėje – PS reikšmė mg/l O₂

Fig. 7. Distribution scheme of organic matter summarised indices in Širvintai-Molėtai and Trakai district Quaternary confined aquifers; 1–4 – groundwater groups according to BO/PO ratio: 1 – BO/PO<1.3; 2 – BO/PO = 1.3–3.0; 3 – BO/PO = 2.0–4.0; 4 – BO/PO >4.0; number on the left – value of BO/PO ratio; on the right – value of permanganate oxidation, mg/l O₂

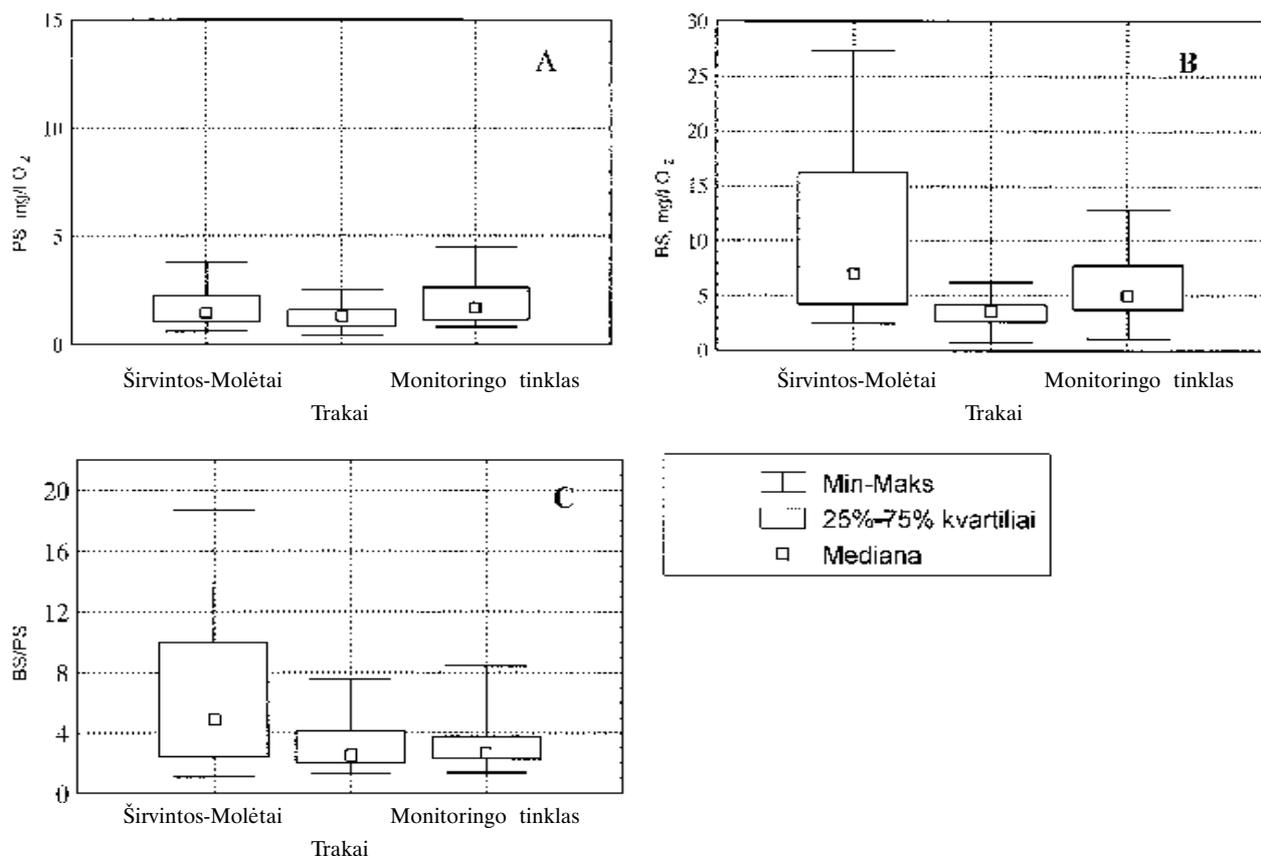
vanduo. Jame vyrauja lengvai oksiduojama organinė medžiaga (fulvo ir humuso rūgštys), kurios koncentracija jūrinių nuosėdų vandenyje yra gerokai didesnė negu kitų genetinių tipų gruntiniame vandenyje. Todėl šio poligono duomenys, kaip buvo minėta, iš bendros statistinių skaičiavimų imties buvo eliminuoti.

Atlikus organinės medžiagos koncentracijos gruntiniame vandenyje sklaidos analizę, galima daryti išvadą, kad atskirų genetinių-litologinių tipų gruntiniam vandeniui, veikiamam tam tikros antropogeninės apkrovos, yra būdingas savitas BS/PS santykio reikšmių intervalas, kuris leidžia spręsti apie ištirpusios vandenyje organinės medžiagos savybes.

Tarpmoreninių vandeningų sluoksnių vanduo buvo tirtas dviejuose poligonuose rytinėje Lietuvos dalyje – Širvintos-Molėtų ir Trakų rajono, kur antropogeninė apkrova nėra didelė (7 pav.). Širvintos-Molėtų poligone organinės anglies koncentracija mėginiuose buvo nustatyta ir tiesioginiu būdu ($C_{org.ties.}$). Tirtuose rajonuose paplitęs ir gėrimui plačiai naudojamas keturių tarpmoreninių sluoksnių požeminis vanduo. Dėl neištisinio paplitimo ir gero tarpusavio hidraulinio ryšio šie sluoksniai nagrinėjami bendrai. Jų vanduo yra geriau apsaugotas nuo paviršinės taršos

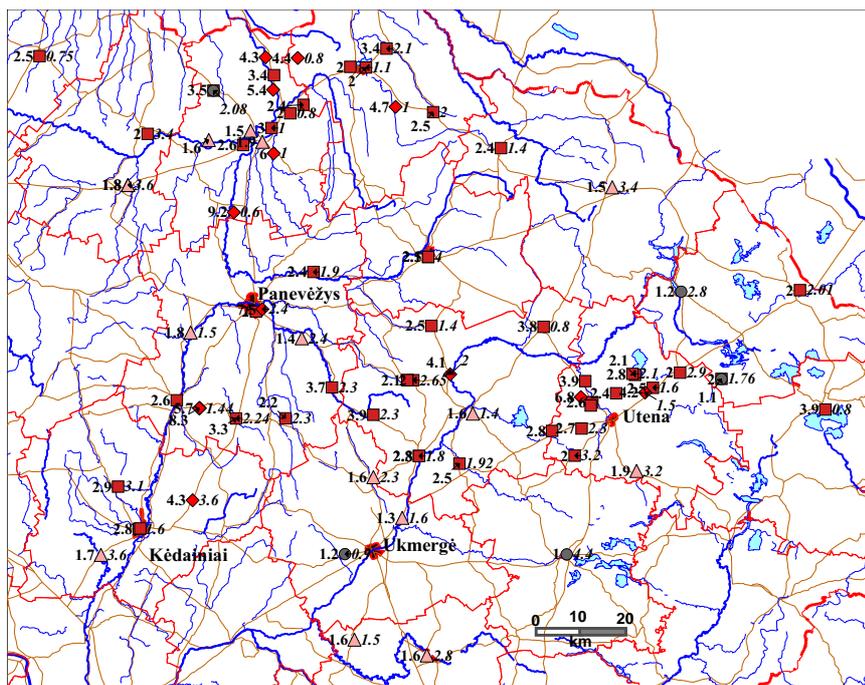
ir nuo organinės medžiagos patekimo nei gruntinis. Nepaisant to, kvartero storumėje vyksta gana aktyvi vandens apykaita: tiriamieji rajonai patenka į mitybos sritį ir yra galimybė teršalams pasiekti gilesnius sluoksnius. Tai galima pailiustruoti Širvintos-Molėtų ir Trakų rajonų tarpmoreninių sluoksnių vandens sudėties skirtumais.

Ištirtų 23 mėginių duomenimis, Širvintos-Molėtų poligono požeminiame vandenyje didesnė hidrokarbonato, sulfato, kalcio, magnio ir amonio jonų koncentracija negu Trakų rajone, 25% mėginių buvo nustatyta didesnė nei 2 mg/l nitratų koncentracija. Organinės medžiagos suminių rodiklių (PS ir BS) reikšmės šiame vandenyje taip pat didesnės (8 pav.). Permanganato skaičiaus skirtumai abiejuose poligonuose nėra dideli ir statistiškai neesminiai, tačiau bichromato skaičiaus reikšmės (vidutinė reikšmė 10,3 mg/l O_2) Širvintos-Molėtų poligone gerokai viršija ne tik Trakų rajono, bet ir apskritai tarpmoreniniame vandeniui būdingas reikšmes (8 pav., A ir B). Šiame vandenyje santykinai didelį organinės medžiagos kiekį patvirtina organinės anglies reikšmės, nustatytos tiesioginiu būdu ($C_{org.ties.}$ koncentracija kinta nuo 3,3 iki 5,5 mg/l). Visa tai kartu nulemia dideles BS/PS santykio reikšmes, todėl vyrauja



8. pav. Organinės medžiagos suminių rodiklių statistinių parametų stulpelinės diagramos: A – permanganato skaičiaus (PS), B – bichromato skaičiaus (BS), C – bichromato ir permanganato skaičių santykio (BS/PS)

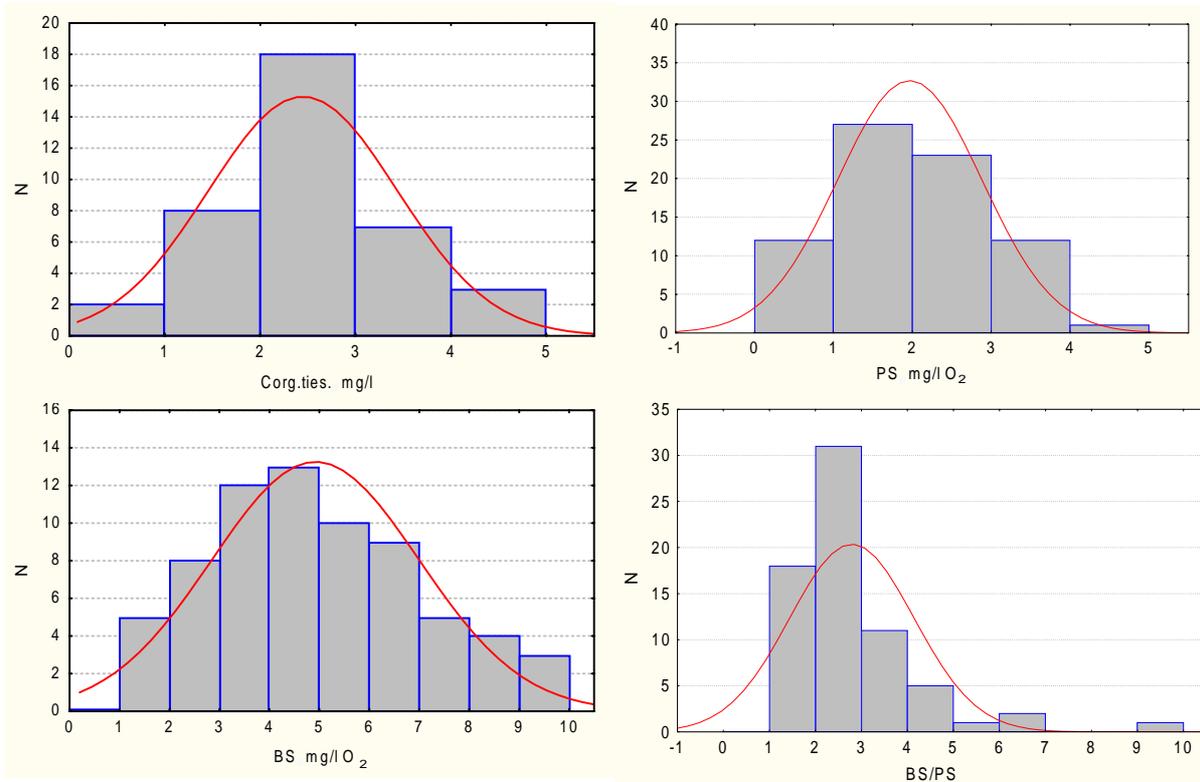
Fig. 8. Box plots for organic matter summary indices: A – permanganate oxidation (PO); B – bichromate oxidation (BO); C – bichromate and permanganate oxidation (BO/PO) ratio



9 pav. Organinės medžiagos suminių rodiklių pasiskirstymo Šventosios-Upninkų vandeningojo kompleksio vandenyje schema (sutartinius ženklus žr. 7 pav.)
 Fig. 9. Distribution scheme of summary indices of organic matter in the Devonian Šventoji-Upninkai formation confined aquifer

ja 4 grupės vanduo. Dėl duomenų trūkumo negalime įvertinti, kas lemia PS ir BS santykio skirtumus Trakų rajono tarpmoreninių nuogulų požeminiame vandenyje (ištirti 38 mėginiai). Permanganato ir bichromato skaičiaus reikišmių, taip pat ir paties BS/PS santykio pasiskirstymas yra kompaktiškas, lengvai oksiduojama organinė medžiaga sudaro 25–50% (8 pav., C).

Iš spūdinų prekvartero vandeningų sluoksnių tyrimui buvo pasirinktas viršutinio–vidurinio devono Šventosios-Upninkų vandeningasis kompleksas (9 pav.). Gėlas požeminis vanduo šio komplekso uolienose paplitęs šiaurinėje, centrinėje ir rytinėje Lietuvos dalyje. Nors vandens tipas priklausomai nuo sistemos uždaroumo keičiasi, gauti rezultatai byloja, kad požeminis vanduo formuojasi labai artimomis



10 pav. Organinės medžiagos suminių rodiklių statistinio pasiskirstymo grafikai: A – organinės anglies, nustatytos tiesioginiu būdu, B – permanganato skaičiaus (PS), C – bichromato skaičiaus, D – bichromato ir permanganato skaičiaus santykio (BS/PS), N – mėginių skaičius
 Fig. 10. Statistical distribution of summary indices of organic matter: A – organic carbon determined directly; B – permanganate oxidation (PO); C – bichromate oxidation (BO); D – bichromate and permanganate oxidation (BO/PO) rate

hidrogeologinėmis sąlygomis. Gaunamas labai simetriškas normalusis organinės medžiagos rodiklių pasiskirstymas. Permanganato skaičiaus vyraujančios reikšmės kinta 1,2–2,4 mg/l O₂, bichromato skaičiaus – 3,2–6,2 mg/l O₂, organinės anglies – 1,6–3,0 mg/l ribose. Siekiant išsiaiškinti, kas lemia šių rodiklių santykių skirtumą, reikalinga išsamesnė viso komplekso hidrodinaminė-hidrocheminė sąlygų analizė. Tačiau atsižvelgiant į tai, kad iš 42 analizuotų mėginių 28 mėginių vanduo pagal BS/PS santykį priklauso 3 ir 4 grupėms, galima teigti, kad didžiąją dalį sudaro sunkiai oksiduojama organinė medžiaga. Kadangi vandeningasis kompleksas slūgso giliai, sunkiai oksiduojama organinė medžiaga tikriausiai susijusi su gamtiniais veiksniais. Tą iš dalies patvirtina ir organinės anglies, nustatytos tiesioginiu laboratoriniu būdu (C_{org.ties.}), reikšmių statistinio pasiskirstymo simetriškas grafikas (10 pav., A).

IŠVADOS

Organinės medžiagos, lemiančios gėlo požeminio vandens kokybės formavimosi procesus, regioninės sklaidos dėsningumai šiuo metu gali būti išsiaiškinti tikrai naudojant jos suminius rodiklius: permanganato (PS) ir bichromato (BS) skaičius bei organinės anglies (C_{org.}), apskaičiuotos pagal bichromato skaičiaus reikšmę (C_{org.aps.}) ir nustatytos tiesioginiais laboratoriniais tyrimais (C_{org.ties.}), koncentraciją. Atliekant regioninius tyrimus neįmanoma identifikuoti požeminiame vandenyje atskirų organinės medžiagos junginių dėl labai didelės jų gausos. Straipsnyje nagrinėjami koreliaciniai ryšiai tarp atskirų suminių rodiklių reikšmių leidžia tiksliai panaudoti regioninių tyrimų metu gautą ir per ankstyvesnius metus duomenų bazėse sukauptą retrospektyvią informaciją apie suminius organinės medžiagos rodiklius.

Siekiant išsiaiškinti koreliacinius ryšius tarp permanganato (PS) ir bichromato (BS) skaičių, pagal BS/PS santykį išskirtos keturios požeminio vandens grupės. Permanganato skaičiaus reikšmės yra artimos (dažniausiai 2–4 mg/l) visose minėtose grupėse. Tai reiškia, kad visoje gėlo požeminio vandens zonoje lengvai oksiduojamos organinės medžiagos kiekis yra artimas, nepaisant to, kokio amžiaus ir litologijos uolienose jis susikaupęs. Išimtimi yra tik 4 grupei priskirtas vanduo, kur minėtos organinės medžiagos yra mažiau. Bichromato skaičiaus reikšmės atskirų grupių požeminiame vandenyje yra skirtingos ir didėja didėjant BS/PS santykio reikšmei, o tai reiškia, kad vandenyje yra daugiau sunkiai oksiduojamos organinės medžiagos.

Tiriant skirtumą tarp organinės medžiagos reikšmių, apskaičiuotų pagal bichromato skaičiaus reikšmę (C_{org.aps.}) ir gautų tiesioginiais tyri-

mais (C_{org.ties.}), nustatyta, kad šis skirtumas nėra esminis – apie 60% mėginių (iš 123) jis yra nuo 0 iki 1 mg/l. Be to, minėtų dviejų suminių rodiklių vertės geriau sutampa, kai organinės medžiagos koncentracija yra mažesnė (maždaug iki 4 mg/l).

Nagrinėjant organinės medžiagos suminių rodiklių regioninės sklaidos ypatumus išsiaiškėjo, kad kiekvienam genetiniam-litologiniam gruntinio vandens tipui, veikiamam didesnės ar mažesnės antropogeninės apkrovos, yra būdingas savitas BS/PS santykio reikšmių intervalas, kuris leidžia spręsti apie ištirpusios vandenyje organinės medžiagos savybes oksidacijos proceso požiūriu ir išskirti lengvai ar sunkiai oksiduojamą jos dalį.

Tarp atskirų organinės medžiagos suminių rodiklių nustatyti koreliaciniai ryšiai leidžia tikslingiau panaudoti turimus duomenis hidrogeologiniam kartografavimui sudarant organinės medžiagos sklaidos atskiruose vandeninguose sluoksniuose įvairaus mastelio žemėlapius.

Imant iš šulinių ir gręžinių vandens mėginius, autoriams talkino Vilniaus universiteto studentai geologai Liudas Bendoraitis, Aušra Dzikaitė ir Linas Papievis. Laboratorinius vandens mėginių tyrimus atliko Vilniaus universiteto Hidrochemijos laboratorijos inžinierė-chemikė Danguolė Michailova, UAB „Grota“ laboratorijos vadovas chemikas Valdas Šimčikas ir LR Aplinkos ministerijos Šiaulių regiono Aplinkos apsaugos departamento Valstybinės analitinės kontrolės skyriaus laboratorijos chemikė M. Beliakaja. Autoriai nuoširdžiai dėkoja visiems prisidėjusiems atliekant tyrimus ir rengiant šį straipsnį.

Literatūra

- Arustienė J. 2001. Regioninė požeminio vandens cheminė sudėtis ir jos kaita. *Lietuvos požeminės hidrosferos monitoringas 2000*. Informacinis biuletenis. 30–41.
- Guidelines for Drinking Water Quality. *Health Criteria and Other Supporting Information*. 2. Geneva. World Health Organization. 1984.
- Deutsch W. J. 1997. Groundwater Geochemistry. Boca Raton. Florida: Lewis Publishers. 201–214.
- Klimas A. 1995. Impacts of urbanisation and protection of water resources in Vilnius district, Lithuania. *Hydrogeology Journal*. 3. 24–35.
- Klimas A. 1996. Gėlo požeminio vandens kokybės formavimosi Lietuvoje dėsningumai. Habil. daktaro darbo santrauka. Vilniaus universitetas. 91 p.
- Nielson D. E. 1991. Practical Handbook of Groundwater Monitoring. Chelsea: Lewis Publishers. 97–141.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition. 1992. American Public Health Association. Washington, D. C.

Domaševičius A., Giedraitienė J. ir kt. 2000. Požeminio vandens monitoringas: metodinės rekomendacijos. Lietuvos geologijos tarnyba. 28 p.

Žemaitis L. 2000. Organinės medžiagos Lietuvos geriamajame vandenyje. *Sveikatos aplinka. I.* 9–12.

Мальцева А., Тарасов М., Смирнов М. 1987. Сток органического вещества с территории СССР. Ленинград: Гидрометеиздат. 110–124.

Jurga Arustienė, Vytautas Juodkazis

CORRELATION AMONG THE SUMMARISED INDICES OF FRESH GROUNDWATER ORGANIC MATTER

S u m m a r y

Regularities in the distribution of organic matter that predetermine the groundwater quality can be revealed by applying summarised quality indices such as permanganate oxidation (PO) and bichromate oxidation (BO), as well as organic carbon content (C_{org}) calculated from BO ($C_{org.cal}$) and determined directly in laboratory ($C_{org.dir}$). Because of a great variety of organic matter in groundwater, it is impossible to identify individual organic compounds directly while carrying out regional investigations. In order to use properly the retrospective information obtained in earlier regional studies and accumulated in databases on summarised organic matter indices, a correlation among the individual summarised indices should be known. The investigations have been performed in six research grounds in Lithuania (Fig. 1).

While studying the correlation between permanganate oxidation (PO) and bichromate oxidation (BO), their BO/PO ratio enabled to distinguish four groundwater groups. The PO values in all the four groups are similar (most often 2–4 mg/l). Hence, the easily oxidised organic matter contents are similar in the whole fresh groundwater zone, whatever their age and lithology. An exception is the fourth group water with a lower content of organic matter. The BO values differ in the groundwater groups and increase with the BO/PO ratio, hence water contains high amounts of organic matter difficult to oxidise (Table 2, Figs. 3 and 4). The organic matter values calculated from BO ($C_{org.cal}$) and those determined in laboratory directly ($C_{org.dir}$) differ not much – in about 60 percent of samples (of 123) they ranges from 0 to 1 mg/l. However, the values of these two summarised indices coincide better when the concentration of organic matter is lower (at about 4 mg/l) (Fig. 5). Analysis of the regional distribution of organic matter summarised indices showed that each genetical/lithological type of shallow groundwater affected by a certain anthropogenic load possessed its characteristic range of BO/PO ratios, which enabled to reveal the properties of organic matter from the oxidation point of view and to distinguish the organic matter components easy or difficult to oxidise (Figs. 6–8).

The correlation among the summarised organic matter indices enables a more expedient use of the data available for various scale mapping of organic matter distribution in separate aquifers and water-bearing complexes.

Юрга Арустене, Витаутас Юодказис

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ ОБОБЩЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРЕСНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Р е з ю м е

В подземных водах всегда имеются органические соединения, часть которых является канцерогенами или обладает другими вредными для организма человека свойствами. Главным показателем органического вещества, растворенного в подземной воде, является концентрация органического углерода. Этот показатель может быть определён прямым путем (лабораторным анализом) или косвенным (определяя величину химического потребления кислорода исследуемой воды). В статье представлены данные исследований, предназначенные для определения корреляционных связей между отдельными обобщенными показателями: органического углерода ($C_{орг}$) и химического потребления кислорода – перманганатной (ПО) и бихроматной (БО) окисляемостью.

В целях определения корреляционной связи между перманганатной и бихроматной окисляемостью выделены 4 группы подземных вод. Величина перманганатной окисляемости во всех группах близка (в большинстве случаев 2–4 мг/л O_2). Это означает, что во всей зоне залегания пресных подземных вод присутствует более или менее одинаковое количество легкоокисляемого органического вещества, несмотря на возраст и литологию пород. Исключение составляет только вода 4-ой группы, в которой упомянутого органического вещества меньше. Величина бихроматной окисляемости во всех четырех группах подземных вод разная и увеличивается при росте соотношения БО/ПО. Это означает, что в воде имеется больше трудноокисляемого органического вещества.

При исследовании разницы между величиной органического углерода, рассчитанного по данным бихроматной окисляемости ($C_{орг.расч.}$), и данными непосредственного лабораторного определения ($C_{орг.прям.}$) оказалось, что эта разница не является существенной, примерно у 60% из 123 проб она составляет от 0 до 1 мг/л. Кроме того, замечено, что величины указанных двух обобщенных параметров лучше совпадают при малых концентрациях органического вещества в воде.

Сопоставляя особенности площадного распределения обобщенных параметров органического вещества отмечено, что для каждого литолого-генетического типа грунтовых вод, формирующегося под определенным воздействием загрязняющих веществ, характерна специфическая величина соотношения бихроматной и перманганатной окисляемости (БО/ПО), которая позволяет судить о свойствах органического вещества с точки зрения его окисляемости.

Корреляционные связи, установленные между отдельными суммарными показателями органического вещества, позволяют шире использовать имеющиеся ретроспективные данные о перманганатной окисляемости для гидрогеохимического картирования и при составлении карт качества подземных вод.