

УДК 628.1.032+628.1.033

**СЕЗОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ
ФОРМ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ДНЕПРОВСКОЙ
ВОДЕ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ
ВОДОПОДГОТОВКИ**

**Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина,
Т.П. Чеховская, И.Н. Лавренчук, Т.Н. Засядько**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 23.06.2011 г.

Оценено содержание разных форм органического углерода (общего, биодоступного и ассимилируемого) в воде р. Днепр в районе водозабора Днепровской водопроводной станции и в воде после всех применяемых стадий очистки. Исследованы сезонные изменения содержания разных форм органического углерода и влияние обработки воды на эти показатели.

Ключевые слова: ассимилируемый органический углерод, биодоступный органический углерод, общий органический углерод, природные органические соединения.

Введение. Для природной воды в бассейне р. Днепр характерно высокое содержание природных органических соединений (ПОС), существенно влияющих при водоподготовке на качество получаемой питьевой воды. Поскольку ПОС являются субстратом, обеспечивающим жизнедеятельность микроорганизмов, их наличие в определенных концентрациях определяет биологическую стабильность или нестабильность питьевой воды. Биологическая стабильность воды – это состояние, при котором отсутствуют условия для репродукции колиформных и гетеротрофных бактерий [1] и, соответственно, вторичного загрязнения воды. При транспортировке и хранении воды повторный рост микроорганизмов может приводить к ухудшению бактериального качества, вкуса и запаха воды, увеличивает коррозию и промотирует рост беспозвоночных гидробионтов в системе [2].

Основным фактором, определяющим биологическую стабильность воды, является наличие в ней биологически доступного органического углерода (БДОУ). БДОУ идентифицируют как фракцию растворенного

органического углерода, который может быть минерализован гетеротрофными микроорганизмами. Помимо БДОУ, важным показателем биологической стабильности воды является наличие в ней ассимилируемого органического углерода (АОУ) [3 – 4]. Некоторые исследователи полагают, что именно содержание АОУ в воде коррелирует с вторичным бактериальным ростом и является мерой бактериальной массы [5]. В работах [3, 6, 7] АОУ рассматривается как часть БДОУ. Наличие БДОУ и АОУ в воде обусловлено протеканием процессов окисления ПОС как за счет природных реакций в водной экосистеме, так и в результате использования окислителей при подготовке и обеззараживании воды.

По данным [5, 8, 9], реакционная активность различных окислителей по отношению к ПОС проявляется неодинаково. Так, озон известен как наиболее реактивоспособный окислитель [10]; диоксид хлора и феррат реагируют главным образом с фенольными соединениями; хлор или гипохлорит реагируют быстро только с аминами; перманганат медленно вступает во взаимодействие с органическими соединениями, в основном с олефинами. В отношении генерации АОУ при обработке воды разными окислителями данных для их сравнения в литературе недостаточно [11, 12]. Однако в [13] было установлено, что простые карбоксильные кислоты при окислительной обработке воды озоном составляют значительную часть АОУ [10, 13]. Потенциал образования органических кислот при озонировании находится в ряду 10,8 – 62,8 мкг/мг общего органического углерода (ООУ) [10]. Относительно высокий потенциал образования наблюдается также и для диоксида хлора – 5,3 – 17,9 мкг/мг ООУ. В случае хлорирования продуктивность образования органических кислот была низкой и не превышала 3,4 мкг/мг ООУ. Авторами [10] предложено использовать потенциал образования органических кислот как меру, характеризующую образование БДОУ и АОУ. Однако, как показано в [14], основные побочные продукты озонирования – альдегиды и карбоксильные кислоты составляют только 37% БДОУ. Между тем именно БДОУ является основным прекурсором образования тригалогенметанов и галогенуксусных кислот при обеззараживании воды хлором [2]. Определение БДОУ [15] показало, что наибольшей биodeградируемостью обладают ПОС нейтрального гидрофильного характера. Далее за ними следуют фракции заряженных гидрофильных соединений, слабогидрофобных и сильногидрофобных кислот.

В воде днепровских водохранилищ преобладающим компонентом ПОС являются гумусовые соединения, которые составляют для Киевского, Кременчугского и Каховского водохранилищ соответственно 77,5; 66,9 и 50,4% [16]. В свою очередь, в составе гумусовых соединений преобладающими являются фульвокислоты (ФК), содержание которых примерно в 20 – 40 раз выше, чем гуминовых кислот [16]. При этом молекулярная масса ФК в

водах Киевского и Кременчугского водохранилищ находится преимущественно в диапазоне 200 – 1000 Да. Можно ожидать, что природный фон содержания БДОУ в воде р. Днепр будет относительно небольшой, и хлорирование воды будет незначительно влиять на его изменения. Однако данные по определению БДОУ и АОУ в днепровской воде отсутствуют.

Между тем питьевая вода считается биологически стабильной, если уровень АОУ меньше 10 – 20 мкг ацетат-С/дм³ без дезинфицирования и меньше 50 – 100 мкг ацетат-С/дм³, если вода дезинфицирована [1, 17].

Таким образом, сведения о содержании ООУ, БДОУ и АОУ в исходной воде и после ее обработки для получения питьевой воды являются основой для оценки эффективности процессов водоподготовки, необходимой корректировки технологии и применения новых процессов, особенно с учетом обеспечения биологической стабильности воды в распределительных системах.

Цель данной работы – оценить содержание ООУ, БДОУ и АОУ в днепровской воде в районе водозабора Днепровской водопроводной станции (ДВС), его сезонные изменения и влияние обработки воды на эти показатели.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны днепровская вода в месте водозабора ДВС на I-ом подъеме (далее эта вода обозначена В1) и вода после всех стадий очистки, предусмотренных на ДВС, из резервуара чистой воды (далее – В2).

Содержание общего органического углерода (мгС/дм³) находили методом каталитического сжигания при 800°C на приборе Shimadzu TOC-V CSN (Япония).

Определение UV₂₅₄ проводили на двулучевом спектрофотометре Unico 4802 при длине волны $\lambda = 254$ нм, используя кварцевую кювету с $l = 1$ см.

При изучении БДОУ использовали методику, представленную в [4, 18 – 20]. В этих работах показано, что при определении БДОУ лучше всего использовать микроорганизмы со станций подготовки питьевой воды и распределительных систем и закреплять их на неорганических носителях. В наших же экспериментах использовали биологически активный песок, отобраный со скорых фильтров ДВС. Непосредственно перед исследованием песок многократно промывали дистиллированной водой до достижения постоянного значения содержания ООУ в промывной воде (не более 0,5 мг С/дм³). После промывания по 100 г влажного биологически активного песка помещали в пять инкубационных колб, затем в каждую доливали по 300 см³ исследуемой воды. Эксперимент проводили в термокомнате (20±2°C) при постоянном аэрировании пробы воды с интенсивностью 4 дм³/ч. Воздух из аэратора проходил через дрексель, заполненный дистиллированной водой. Инкубационный период составлял 7 сут. Каждые сутки отбирали пробу воды из инкубационных колб и определяли содержание ООУ.

Для расчета БДОУ (мг/дм³) использовали соотношение, предложенное в [18 – 21]:

$$\text{БДОУ} = \text{ООУ}_{\text{нач}} - \text{ООУ}_{\text{мин}} - \text{ООУ}_{\text{пром}}$$

где $\text{ООУ}_{\text{нач}}$ – содержание ООУ в растворе перед инкубацией, $\text{ООУ}_{\text{мин}}$ – минимальное содержание ООУ за инкубационный период, $\text{ООУ}_{\text{пром}}$ – содержание ООУ в промывной воде после окончательного промывания песка, мг С/дм³.

Определение ассимилируемого органического углерода. Использовали эталонный штамм-индикатор ассимилируемого углерода в воде *Pseudomonas fluorescens P 17*, который был получен из Национальной коллекции промышленных и морских бактерий (NCIMB, Великобритания). Штамм сохраняли в лиофилизированном состоянии при 8°С и на скошенном мясо-пептонном агаре (МПА) при комнатной температуре. Культуру пересеивали один раз в месяц. Постановку экспериментов проводили согласно стандартным методам исследования воды и сточных вод [22] с некоторыми модификациями.

Микробиологическое определение АОУ в пробах воды рекомендуется проводить при помощи штамма *P. fluorescens P 17*, который выращивают на водопроводной воде, так как считается, что она лимитирована по углероду. В Украине водопроводная вода часто содержит значительные количества углерода, поэтому она непригодна для приготовления посевного материала. В связи с этим готовили посевной материал на среде следующего состава (в г/дм³): K₂HPO₄ – 0,171; NH₄Cl – 0,767; KNO₃ – 1,444; NaCl – 0,1; MgSO₄ – 0,1. Для приготовления раствора использовали деионизированную воду.

Эксперимент проводили в посуде, обработанной таким образом, чтобы свести до минимума содержание углерода на ее поверхности. Для этого использовали стеклянную посуду со шлифами, пробирки закрывали специальными металлическими пробками, флаконы темного стекла емкостью 50 см³ завинчивали алюминиевыми пробками. Посуду обрабатывали детергентами, промывали горячей водой и 0,1 М раствором соляной кислоты. После этого трижды ополаскивали сначала дистиллированной, а затем деионизированной водой и стерилизовали. Флаконы, пипетки и пробирки с металлическими крышками дополнительно выдерживали в сушильном шкафу в течение 180 мин при 350°С.

В работе использовали такие реактивы: раствор ацетата натрия – 400 мгС/дм³; раствор тиосульфата натрия – 13,2 мг/дм³; физиологический раствор – 8,5 г/дм³. Все реактивы готовили на деионизированной воде и стерилизовали. В результате специально проведенных опытов установлено, что штамм-индикатор *P. fluorescens P 17* растет одинаково

как на предлагаемой в [22] среде R2A, так и на МПА. Поэтому все исследования проводили на последнем.

В каждый из четырех флаконов вносили по 50 см³ раствора солей и стерилизовали. В два флакона добавляли раствор ацетата натрия таким образом, чтобы конечная концентрация АОУ ацетата составляла 100 мкг/см³. На МПА выращивали суточную культуру штамма *P. fluorescens P 17* и из нее готовили суспензию на стерильном физиологическом растворе, содержащую 500 млн. клеток в 1 см³ по стандарту Мак-Ферлайна. Путем серийных разведений получали 250000 кл/см³. В каждый флакон вносили по 100 мкл такой суспензии. Флаконы инкубировали в течение 10 сут при 20°C. Затем из содержимого каждого флакона готовили десятикратные разведения. Пробы с разведениями 10⁻³ и 10⁻⁴ в количестве 0,1 см³ высевали на МПА в чашки Петри. Каждую пробу высевали на 3 – 5 чашек, которые инкубировали при 20°C в течение трех суток, после чего подсчитывали количество выросших колоний в колониеобразующих единицах (КОЕ). Культуру, выращенную на солевой среде с ацетатом, сохраняли при 8°C и использовали в качестве посевного материала для определения АОУ, периодически проверяя титр культуры во флаконе. Прирост штамма *P. fluorescens P 17* на ацетате и содержание АОУ рассчитывали по формулам, приведенным в [22].

Далее во флаконы вносили по 50 см³ свежееотобранной отфильтрованной воды. Туда же добавляли по 0,1 см³ раствора тиосульфата натрия для нейтрализации дезинфектантов, которые могут находиться в воде. Флаконы закрывали пробками и пастеризовали на водяной бане при 70°C в течение 30 мин. Пробы охлаждали и инокулировали посевным материалом штамма *P. fluorescens P 17* до концентрации 500 КОЕ/см³. Посевы выдерживали при 20°C в течение 10 сут. Для проб из каждого флакона проводили десятикратные разведения. Из разведений 10⁻³; 10⁻⁴ и 10⁻⁵ высевали по 0,1 см³ в чашки Петри. Посевы выдерживали в термостате при 20°C в течение трех суток. После этого подсчитывали количество выросших колоний и определяли содержание АОУ в отобранных образцах воды следующим образом:

$$\text{АОУ} = \frac{N}{n} \cdot 1000,$$

где N – количество *P. fluorescens P 17*, выросших на исследуемом образце воды, КОЕ/см³; n – прирост *P. fluorescens P 17* на ацетате, рассчитанный на 1 мкг углерода ацетата, мкг ацетат-С/дм³.

Результаты и их обсуждение. Определение ООУ, БДОУ и АОУ были проведены с января 2010 по март 2011 гг. в исходной воде, отобранной в

месте водозабора на I-ом подъеме, и воде, прошедшей все стадии очистки, предусмотренные на ДВС.

На рис. 1, 2 приведены гистограммы изменения величин ООУ и БДОУ в исследуемых водах за указанный период.

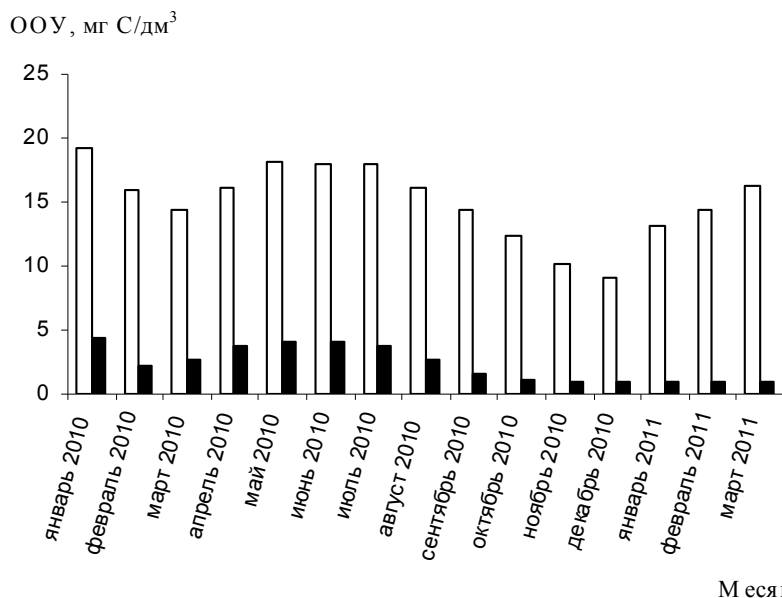


Рис. 1. Изменение величин ООУ (□) и БДОУ (■) в образцах воды В1 с января 2010 по март 2011гг.

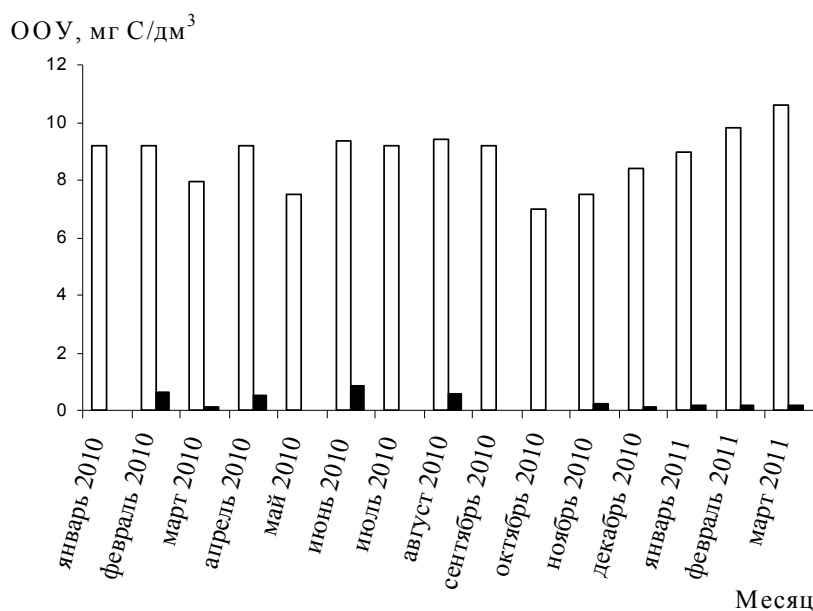


Рис. 2. Изменение величин ООУ (□) и БДОУ (■) в образцах воды В2 с января 2010 по март 2011 г.

Данные по изменению величин UV_{254} за тот же период представлены на рис. 3.

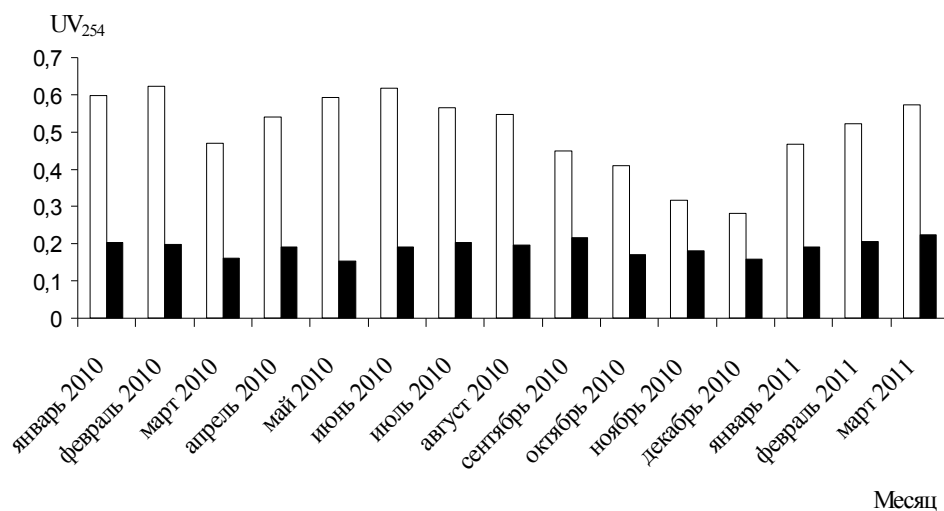


Рис. 3. Изменение величины UV_{254} в днепровской воде с января 2010 по март 2011 гг.: □ – B1; ■ – B2.

В табл. 1 показано изменение содержания ООУ в водах B1 и B2 с января 2010 по март 2011 гг.

Таблица 1. Эффективность удаления общего органического углерода из днепровской воды после всех стадий обработки

Время отбора пробы	ООУ, мг С/дм ³		Степень снижения ООУ, %
	B1	B2	
Январь 2010	19,2	9,2	52,1
Февраль 2010	16,0	9,0	43,8
Март 2010	14,4	7,9	45,1
Апрель 2010	16,1	9,2	42,9
Май 2010	18,1	10,0	44,7
Июнь 2010	18,0	9,4	47,8
Июль 2010	18,0	9,2	48,9
Август 2010	16,0	9,4	41,2
Сентябрь 2010	14,4	9,2	36,1
Октябрь 2010	12,4	7,0	43,6
Ноябрь 2010	10,1	7,5	25,7
Декабрь 2010	9,1	8,4	7,7
Январь 2011	13,2	8,9	32,6
Февраль 2011	14,3	9,8	31,5
Март 2011	16,2	10,6	34,6

Как видно из рис. 1, 2 и табл. 1, самое высокое значение величины ООУ наблюдалось в январе 2010 г. и обусловлено специфическими климатическими условиями в этот период. При этом достаточно высокими были величина UV_{254} и относительная доля БДОУ в составе ООУ. Это связано с возрастанием в воде соединений с ароматическими и хромофорными группами, которые эффективно удаляются в процессах коагуляции – отстаивания – фильтрования. В феврале 2010 г. величина ООУ и доля БДОУ снизилась, а значение UV_{254} осталось практически неизменным, однако степень удаления ООУ изменилась очень незначительно. С апреля по июнь наблюдалось постепенное повышение содержания ООУ и возрастание величины UV_{254} . В соответствии с этим повышалась и степень удаления ООУ от 43,7 до 50,3%. Доля БДОУ при этом находилась в диапазоне 18,5 – 23,0 %.

Снижение содержания ООУ, величины UV_{254} и доли БДОУ в августе и сентябре 2010 г. способствовало существенному снижению степени удаления ООУ. Таким образом, анализ приведенных данных позволяет предположить, что степень удаления ООУ в процессах коагуляции – отстаивания – фильтрования лучше всего коррелирует с изменением величины UV_{254} , т.е. чем она больше, тем выше степень удаления ООУ. Четко выраженной корреляции между долей БДОУ и степенью удаления ООУ не наблюдалось.

В табл. 2 приведены данные по снижению доли БДОУ в днепровской воде до и после ее обработки.

Таблица 2. Эффективность снижения содержания биологически доступного органического углерода в процессах обработки днепровской воды

Время отбора пробы	В1		В2		Степень снижения БДОУ, %
	БДОУ, мгС/дм ³	Доля БДОУ, % от ООУ	БДОУ, мгС/дм ³	Доля БДОУ, % от ООУ	
Январь 2010	4,3	22,4	0	0	100,0
Февраль 2010	2,2	13,7	0,6	6,7	72,7
Март 2010	2,7	18,6	0,1	1,3	96,3
Апрель 2010	3,7	22,8	0,5	5,4	86,5
Май 2010	4,1	22,6	0	0	100,0
Июнь 2010	4,0	22,5	0,8	8,5	80,0
Июль 2010	3,8	21,1	0	0	100,0
Август 2010	2,7	16,5	0,6	6,4	77,8
Сентябрь 2010	1,6	11,2	0	0	100,0
Октябрь 2010	1,1	9,0	0	0	100,0
Ноябрь 2010	0,9	9,3	0,2	2,7	77,8
Декабрь 2010	0,9	9,9	0,1	1,2	88,9
Январь 2011	0,9	7,1	0,2	2,2	77,8
Февраль 2011	0,9	6,4	0,2	2,0	77,8
Март 2011	0,9	5,8	0,2	1,9	77,8

Как видно, степень снижения содержания БДОУ после обработки воды тем ниже, чем выше доля БДОУ в составе ООУ. Наличие таких различий между разными образцами воды может быть отнесено к изменениям качественного состава ПОС в разные периоды года, обусловленным изменениями распределения по молекулярным массам, степени гидрофильности – гидрофобности, плотности заряда и состава функциональных групп.

Известно, что коагулянты наиболее эффективно удаляют гидрофобные компоненты ПОС и хуже гидрофильные. Несомненно, биологически доступный органический углерод является более гидрофильной фракцией ООУ с меньшей молекулярной массой, чем другие фракции. Поэтому наблюдаемая зависимость эффективности снижения содержания ООУ от доли БДОУ (см. табл. 2) вполне закономерна. Отсутствие такой зависимости связано, вероятно, с тем, что удаление ПОС (в единицах ООУ) обусловлено несколькими механизмами: нейтрализацией заряда коллоидных частиц, комплексообразованием – осаждением растворимой фракции и ее адсорбцией на осаждающихся флокулах и гидроксиде алюминия [23]. Наблюдающаяся корреляция между изменением UV_{254} и степенью удаления ООУ позволяет предположить, что определяющим в данном процессе коагуляции является и адсорбция ароматических соединений фракций фульвокислот, преобладающих в днепровской воде. Они обуславливают большую часть заряда ПОС, который оказывает значительное влияние на протекание коагуляции.

Для обеспечения биологической стабильности воды очень важно оценить уровень содержания АОУ в днепровской воде до и после ее обработки. В табл. 3 приведены данные по изменению содержания АОУ в образцах вод В1 и В2 с января 2010 по март 2011 гг.

Таблица 3. Изменение содержания ассимилируемого органического углерода в днепровской воде до и после ее обработки

Время отбора пробы	Содержание АОУ, мкг ацетат-С/дм ³		Степень снижения АОУ, %
	В1	В2	
Январь 2010	972	–	–
Февраль 2010	856	100	88,3
Апрель 2010	478	182	61,9
Июнь 2010	637	148	76,8
Июль 2010	710	20	97,2
Октябрь 2010	729	–	–
Январь 2011	67	0	100,0
Март 2011	162	49	69,8

Как видно из данных табл. 3, содержание АОУ в необработанной днепровской воде достаточно высокое и ее состояние далеко от биологически стабильного. Это может обусловить обрастание сооружений подготовки воды до стадии коагуляции. После всех стадий очистки, предусмотренных на ДВС, степень снижения содержания АОУ достаточно высокая, и состояние воды в некоторых случаях может быть оценено как биологически стабильное или приближающееся к такому.

Выводы. Оценено содержание разных форм органического углерода (общего, биодоступного и ассимилируемого) в воде р. Днепр в районе водозабора Днепровской водопроводной станции и в воде после всех применяемых стадий очистки. Показано, что эффективность снижения содержания ООУ в днепровской воде после водоподготовки практически не зависит от его исходного содержания (район водозабора ДВС), а коррелирует с изменением величины оптической плотности – чем она больше, тем выше степень удаления ООУ. Эффективность снижения содержания БДОУ в составе ООУ тем ниже, чем выше его доля в исходной воде. Концентрация АОУ в днепровской воде до обработки (до 972 мг/дм³) характеризует высокую степень ее биологической нестабильности. После водоподготовки в весенне-зимний период концентрация АОУ в воде снижается до уровня, соответствующего биологически стабильной воде.

Резюме. Оцінено вміст різних форм органічного вуглецю (загально-го, біодоступного і асимільованого) у воді р. Дніпро в районі водозабору водопровідної станції та у воді після всіх застосованих стадій очищення. Досліджено сезонні зміни вмісту різних форм органічного вуглецю та вплив обробки води на ці показники.

*N.A. Klymenko, O.O. Samsoni-Todorova, L.A. Savchyna,
T.P. Chekhovskaya, I.N. Lavrenchuk, T.M. Zasiad'ko*

SEASONAL VARIATIONS OF DIFFERENT FORMS OF ORGANIC CARBON IN DNIEPER RIVER WATER AND THEIR CHANGES IN WATER TREATMENT PROCESSES

Summary

The content of different forms of organic carbon (total, biodegradable and assimilated) in raw and treated Dnieper river water was estimated. The seasonal variations of different forms of organic carbon content and the influence of water treatment on these characteristics were studied.

Список литературы

- [1] *Hu J.Y., Wang Z.S., Ng W.J., Ong S.L.* // *Water Res.* – 1999. – **33**. – P. 2587 – 2592.
- [2] *Jie-Chung Lou, Ting-Wei Chang, Chien-Er Huang* // *J. Hazard. Materials.* – 2009. – **172**. – P. 1365 – 1371.
- [3] *Volk C.J., LeChevallier M.* // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 2000. – **92**, N5. – P. 64 – 76.
- [4] *Raczyk-Stanisiawiak U., Swietlik J., Dabrowska A., Nawrocki J.* // *Water Res.* – 2004. – **38**. – P.1044 – 1054.
- [5] *Ramseir M.K., Peter A., Traber J., von Gunten U.* // *Ibid.* – 2011. – **45**. – P. 2002 – 2010.
- [6] *Escobar I.C., Randall A.A.* // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 2001. – **93**, N10. – P. 77 – 89.
- [7] *Escobar I.C., Randall A.A.* // *Water Res.* – 2001. – **35**. – P. 4444 – 4454.
- [8] *Lee Y., von Gunten U.* // *Ibid.* – 2010. – **44**. – P. 555 – 566.
- [9] *Waldemer R.H., Tratnyek P.G.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2006. – **40**, N 3. – P. 1055 – 1061.
- [10] *Swietlik J., Raczyk-Stanisiawiak U., Nawrocki J.* // *Water Res.* – 2009. – **43**. – P. 463 – 473.
- [11] *Chen C., Zhang X.J., He W.J., Lu W., Han H.D.* // *Sci. Total Environ.* – 2007. – **382**, N1. – P. 93 – 102.
- [12] *Polanska M., Huysman K., van Keer C.* // *Water Res.* – 2005. – **39**. – P. 2259 – 2266.
- [13] *Hammes F., Salhi E., Koster O., Kaiser H.-P., Egli T., von Gunten U.* // *Ibid.* – 2006. – **40**. – P. 2275 – 2286.
- [14] *Richardson S.D., Simmons J.E., Rice G.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2002. – **36**. – P. 199A – 205A.
- [15] *Yeow Chong Soh, Felicity Roddick, John van Leeuwen* // *Water Sci. and Technol.* – 2008. – **58**, N 6. – P. 1173 – 1179.
- [16] *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Болелая Н.В.* // *Гидробиол. журн.* – 1995. – **31**, № 2. – С. 74 – 81.
- [17] *LeChevallier M.W., Shaw N.E., Kaplan L.A., Bott T.L.* // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1993. – **59**, N 5. – P. 1526 – 1531.
- [18] *Joret I., Levi Y., Dupin T., Gilbert M.* // *Proc. of the AWWA Annual Conf. (Orlando (USA), 1998).* – Orlando, 1998. – P. 1715 – 1725.
- [19] *Trulleyova S., Rulik M.* // *Sci. Total Environ.* – 2004. – **332**. – P. 253 – 260.
- [20] *Sondergaard M., Worm J.* // *Water Res.* – 2001. – **35**. – P. 2505 – 2513.
- [21] *Servais P., Billen G., Hascoet M.C.* // *Ibid.* – 1987. – **21**. – P. 445 – 450.
- [22] *Standard methods for the examination of water and wastewater.* – Washington: American Public Health Association, 18th Edition, 1992. – 1100 p.
- [23] *Sharp E.L., Parsons S.A., Jefferson B.* // *Sci. Total Environ.* – 2006. – **363**. – P.183 – 194.