

ВМІСТ СПОЛУК НІТРОГЕНУ У ВОДІ МАЛИХ РІЧОК ЯК ПОКАЗНИК РІВНЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ ТЕРИТОРІЙ

І. Грюк, І. Суходольська

*Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка
вул. М. Кривоноса, 2, Тернопіль 46027, Україна
e-mail: grjuk@inbox.ru*

Наведено результати дослідження динаміки вмісту нітрогену амонійного, нітритів, нітратів і їхнього співвідношення у воді малих річок із різним рівнем антропогенного навантаження Рівненського Полісся впродовж 2005–2010 рр. Показано, що рівень антропогенного навантаження змінює співвідношення в системі амоній-нітрити-нітрати в бік накопичення нітритів через прискорене перетворення амонію та гальмування окислювального перетворення нітритів у нітрати. Суттєвими факторами регуляції вмісту і трансформації неорганічних сполук Нітрогену є вміст розчиненого кисню та рН води, показники яких змінюються залежно від рівня антропогенного навантаження.

Ключові слова: нітрати, нітрити, нітроген амонійний, розчинений кисень, рН.

У зв'язку зі зростанням антропогенного навантаження на водойми особливо загострилася проблема якості води та водного середовища, що зумовлює необхідність з'ясування механізмів формування екотоксикологічних ситуацій у водних екосистемах з метою їх уникнення та подолання [3, 13, 14]. Значний інтерес при цьому становить кругообіг Нітрогену. Від кількісного та якісного складу нітрогеновмісних речовин залежать ступінь трофності й загальна продуктивність водойм, а також якість води в них [7, 14, 15]. Сполуки Нітрогену характеризуються високою біологічною активністю, беруть участь у метаболічних процесах гідробіонтів та істотно погіршують органолептичні властивості води [1, 13, 15, 19].

Головними джерелами нітратів у воді є органічні речовини, а також промислові та сільськогосподарські викиди [28]. Додаткова кількість нітратів потрапляє у воду з оксидами Нітрогену, що утворюються при грозових розрядах. Оскільки Нітроген є компонентом білків, при їх розкладанні також утворюються неорганічні нітрогеновмісні сполуки – аміак, нітрити і нітрати. Деяка кількість нітратів, що утворилися таким шляхом, вимивається водою, що просочується і досягає підземних вод, але велика частина нітратів, імовірно, використовується рослинами одразу ж після їх утворення бактеріями. Надлишок нітратів, що перевищує потребу рослин, вимивається водою.

Вміст нітратів, нітритів і нітрогену амонійного є важливими показниками хімічного складу води, що використовуються при проведенні екологічної оцінки та нормуванні якості природних вод [2, 21, 25]. Крім оцінки якості води, інформація про вміст у водоймах різних форм Нітрогену потрібна при вирішенні питань про баланс біогенних елементів, взаємозв'язок між процесами життєдіяльності водних організмів і хімічним складом води тощо [24, 25]. Тому дослідження стану забруднення малих річок NO_3^- , NO_2^- та NH_4^+ є актуальним і першочерговим завданням на шляху до відновлення стану водного середовища.

Метою дослідження є визначення динаміки вмісту нітратів, нітритів, нітрогену амонійного та їх співвідношення у поверхневих водах малих річок Рівненщини на територіях із різним рівнем антропогенного тиску.

Матеріали та методи

Під час дослідження у Рівненській обл. було умовно виділено 4 типи територій, що відрізняються за рівнем антропогенного навантаження: рекреаційна, аграрна, урбанізована та техногенно трансформована.

З огляду на те, що до основних об'єктів природно-заповідного фонду Рівненщини належить Рівненський природний заповідник, який складається з чотирьох масивів, один із яких розташований у Рокитнівському р-ні, та регіональний ландшафтний парк «Прип'ять-Стохід», що розташований у Зарічненському р-ні, до рекреаційної території було віднесено Зарічненський і Рокитнівський р-ни Рівненської обл. Оскільки найбільш розореними є південні райони області (Радивилівський, Дубенський, Млинівський та Демидівський), їх було віднесено до аграрної території. За урбанізовану територію було обрано м. Рівне, за техногенно трансформовану – Здолбунівський р-н, у якому зосереджено найбільші підприємства Рівненщини (ВАТ «Укрцемремонт» і ВАТ «Здолбунівський ремонтно-механічний завод»).

Для оцінки якості водних об'єктів використано результати аналізів хімічного складу води [8–10]. Крім того, проаналізовано проби води з 17 річок, відібрані впродовж 2005–2010 рр. Для визначення масової концентрації нітрогеновмісних сполук зразки води були відібрані по різних контрольних створах Рівненщини відповідно до рівня антропогенного навантаження території (рис. 1).



Рис. 1 Локалізація на карті Рівненської області досліджених територій з різним рівнем антропогенного навантаження.

Було досліджено 167 зразків води із 56 контрольних створів 8 районів Рівненської обл. та м. Рівне, розміщених на територіях із різним рівнем антропогенного забруднення. Зокрема, з малих річок рекреаційної території було досліджено 34 проби води, аграрної – 56, урбанізованої та техногенно трансформованої, відповідно, 48 та 29 проб.

У досліджуваних точках відбирали по 200 см³ води, консервували, додаючи на 1 дм³ досліджуваної води 2–4 см³ хлороформу. Вміст нітратів визначали колориметрично з фенолдісульфокислотою з утворенням нітрофенолу жовтого кольору [4]. При цьому хлориди видаляли додаванням аргентум сульфату. Визначення вмісту нітритів здійснювали діазотуванням реактиву Грісса з утворенням діазосполуки з 1-нафтиламіном червоно-фіолетового кольору [4]. У разі мутності воду освітлювали алюміній гідроксидом. Вміст іона амонію визначали фотометричним методом за якісною реакцією з реактивом Несслера.

Одержані дані піддавали статистичній обробці [17].

Результати і їхнє обговорення

Гідрологічна характеристика Рівненщини. У Рівненській обл. налічується 170 річок, загальна довжина яких становить 4,45 тис. км, та протікає 1204 невеликих водотоків – струмків (довжиною від 0,5 до 10 км) загальною протяжністю понад 3,29 тис. км. Усі вони належать до басейну ріки Прип'ять, що протікає по північно-західній околиці області впродовж 20 км. Найбільші її притоки – Горинь, Случ, Замчисько, Устя, Стир та Іква. Всі вищезазначені річки, крім Замчиська та Усті, транзитні [8].

Основний напрямок течії річок з півдня на північ зумовлений загальним зниженням у цьому напрямку висотних відміток поверхні. У межах Полісся похили річок невеликі та змінюються від 0,3 до 0,6%. Тут річки мають широкі, зі заболоченими заплавами, долини, в яких є багато стариць, озер. На півдні, в межах Волинської височини, похили водотоків значно більші та становлять 1,0–1,5%, досягаючи 3,0–5,0%. Тут долини річок вузькі та глибокі, ширина заплави невелика. Густина річкової мережі становить 0,025–0,35 км/км² на півдні, знижуючись до 0,15–0,22 км/км² на півночі. Живлення річок змішане, з переважаючим сніговим, частина якого є більш значною для поліських річок і меншою для річок лісостепової частини області [6].

Стік води є найважливішою гідрологічною характеристикою, яка через систему різноманітних показників дає змогу оцінити водність певного водотоку та кількісно виразити умови водозбору. Стік річок Рівненщини впродовж року нерівномірний, що визначається як зональними факторами (опади й випарування), так і азональними (геоморфологічною будовою басейнів, гідрогеологічними умовами, характером ґрунтів, рослинного покриву, господарської діяльності) [6]. Розподіл стоку річок Рівненської обл. за сезонами подано в табл. 1.

Таблиця 1

Розподіл стоку річок Рівненської області за сезонами, % (за Геренчук К.І. [6])

Водність року	Пора року			
	Весна ІІІ–V	Літо VI–VIII	Осінь IX–XI	Зима XII–II
Річки поліської частини Рівненської області				
Багатоводний	51,0	8,3	11,7	29,0
Середній	62,1	3,9	7,6	26,4
Маловодний	79,2	3,2	7,6	10,0
Дуже маловодний	83,2	3,3	5,0	8,5
Річки лісостепової частини Рівненської області				
Багатоводний	50,3	13,8	12,4	23,5
Середній	52,4	10,6	15,1	21,8
Маловодний	55,0	10,1	16,2	18,7
Дуже маловодний	59,6	8,7	15,2	16,5

На основних водних артеріях Рівненщини максимальні витрати води спостерігаються під час весняної повені, тоді як малі річки найбільше води несуть під час зливових паводків літньо-осіннього періоду. Такі паводки здебільшого мають локальний характер, оскільки зливи охоплюють порівняно невеликі площі. Проте в окремі роки паводки набувають катастрофічного характеру [6, 18]. При розрахунках природного потенціалу водних ресурсів необхідно враховувати велику групу антропогенних факторів, що призводять до зміни у формуванні стоку [14, 20]. Наслідки осушення басейнів малих річок постійно впливають на режим стоку і структуру річкової сітки [5, 26].

Джерела забруднення водойм численні та різноманітні. Основними з них є: атмосферні опади, що містять забруднюючі речовини промислового походження, які вимиваються з атмосфери; міські стічні води (побутові, каналізаційні стоки, що містять шкідливі для здоров'я синтетичні миючі засоби та ін.); сільськогосподарські стічні води (відходи тваринницьких комплексів, змив з полів добрив і пестицидів дощами та весняними талими водами та ін.); неочищені або недостатньо очищені промислові стічні води [16].

Найбільшого антропогенного впливу зазнають поверхневі води, які виступають приймачами неочищених відпрацьованих вод, побутових відходів та іншого різноманітного сміття. Якісні та кількісні характеристики поверхневих вод залежать від місця розташування басейнів річок, їх еколого-економічних особливостей і рівня антропогенного тиску [15].

Обговорення результатів. У пробах досліджуваної води нами було виявлено такий середній вміст нітратів, нітритів і нітрогену амонійного (табл. 2).

Нітрати. Підвищення концентрації нітратів у воді свідчить про забруднення [29]. Присутність нітратних іонів у природних водах пов'язана з внутрішньоводоймними процесами під дією нітрифікуючих бактерій; атмосферними опадами, які розчиняють оксиди нітрогену, що утворюються при атмосферних електричних розрядах; промисловими та господарчо-побутовими стічними водами, особливо після біологічного очищення. Концентрація нітратів у поверхневих водах схильна до помітних сезонних коливань: мінімальна у вегетаційний період, вона збільшується восени і досягає максимуму взимку, коли при мінімальному споживанні азоту відбувається розкладання органічних речовин і перехід азоту з органічних форм у мінеральні. Амплітуда сезонних коливань може бути одним із показників евтрофікації водного об'єкта [12, 22.]

За середнім вмістом нітратів у воді малих річок Рівненщини найгіршим виявився 2005 р. На всіх досліджуваних територіях впродовж 2005 р. вміст NO_3^- у воді був найвищим порівняно з подальшими роками і перевищував їх у 15–150 разів. Найбільші концентрації нітратів у воді були зафіксовані на аграрній (11,13 мг/дм³), та урбанізованій (12,24 мг/дм³), територіях, обидві у межах ГДК (ГДК_{(NO_3^-)пробосп.} = 40,0 мг/дм³ [11]), проте співвідношення $[\text{NH}_4^+]:[\text{NO}_2^-]:[\text{NO}_3^-]$ у першому випадку становило 1 : 0,24 : 14,57, а у другому – 1 : 0,08 : 27,83.

У 2006–2007 рр. показник вмісту нітратів на всіх досліджуваних територіях був майже однаковий і коливався від 0,04 мг/дм³ на рекреаційній території до 0,13 мг/дм³ на техногенно трансформованій території. У 2008 р. на техногенно трансформованій території спостерігається підвищення вмісту нітратів до 0,26 мг/дм³ (у межах ГДК), а на інших досліджуваних територіях концентрація нітратів залишилася на постійному рівні й становила від 0,06 до 0,15 мг/дм³. У 2009 р. на рекреаційній території була виявлена найменша за період дослідження концентрація нітратів, що становила 0,02 мг/дм³, найбільша – на техногенно трансформованій (0,16 мг/дм³), причому співвідношення $[\text{NH}_4^+]:[\text{NO}_2^-]:[\text{NO}_3^-]$ становило, відповідно, 1:0,17:0,17 та 1:1,45:0,13. У 2010 р. спостерігається зростання вмісту нітратів у воді вдвічі порівняно з 2009 р. на рекреаційній і урбанізованій територіях,

а на аграрній виявлено зменшення концентрації нітратів. Проте, як збільшення, так і зменшення вмісту нітратів у воді малих річок Рівненщини на всіх досліджених територіях упродовж періоду дослідження у ваговому вимірі було несуттєвим, а рівень концентрацій NO_3^- не перевищував ГДК.

Таблиця 2

Динаміка середньорічного вмісту розчинних сполук Нітрогену у воді малих річок екосистем із різним характером антропогенного навантаження в період 2005–2010 рр. (мг/дм³; $M \pm m$; $n=3-12$)

Характер антропогенного навантаження території	Форми Нітрогену				
	Концентрація, мг/дм ³			Кількісне співвідношення	Якісне співвідношення
	[NH ₄ ⁺]	[NO ₂ ⁻]	[NO ₃ ⁻]		
	2005 рік				
Рекреаційна	0,33±0,09	0,07±0,01	2,06±0,42	1 : 0,21 : 6,24	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
Урбанізована	0,40±0,08	0,43±0,14	11,13±1,64	1 : 0,08 : 27,83	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
Аграрна	0,84±0,19	0,20±0,02	12,24±4,67	1 : 0,24 : 14,57	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
Техногенно трансформована	0,46±0,07	0,12±0,04	4,08±0,57	1 : 0,26 : 8,87	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
	2006 рік				
Рекреаційна	0,16±0,03	0,03±0,00	0,06±0,01	1 : 0,19 : 0,38	[NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻] > [NO ₂ ⁻]
Урбанізована	0,41±0,05	0,38±0,07	0,10±0,01	1 : 0,93 : 0,24	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] > [NO ₃ ⁻]
Аграрна	1,03±0,12	0,32±0,10	0,10±0,01	1 : 0,31 : 0,10	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] > [NO ₃ ⁻]
Техногенно трансформована	1,03±0,40	2,70±0,81	0,13±0,02	1 : 2,62 : 0,13	[NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻]
	2007 рік				
Рекреаційна	0,09±0,01	0,02±0,00	0,04±0,00	1 : 0,22 : 0,44	[NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻] > [NO ₂ ⁻]
Урбанізована	0,21±0,03	0,37±0,14	0,11±0,01	1 : 1,76 : 0,52	[NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻]
Аграрна	0,44±0,07	0,18±0,05	0,12±0,01	1 : 0,41 : 0,27	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] > [NO ₃ ⁻]
Техногенно трансформована	0,59±0,07	1,10±0,41	0,09±0,02	1 : 1,86 : 0,15	[NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻]
	2008 рік				
Рекреаційна	0,12±0,01	0,02±0,00	0,06±0,01	1 : 0,17 : 0,50	[NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻] > [NO ₂ ⁻]
Урбанізована	0,18±0,02	0,20±0,07	0,15±0,06	1 : 1,11 : 0,83	[NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻]
Аграрна	0,21±0,03	0,18±0,02	0,08±0,01	1 : 0,85 : 0,38	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] > [NO ₃ ⁻]
Техногенно трансформована	0,60±0,34	1,30±0,28	0,26±0,08	1 : 2,17 : 0,43	[NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻]
	2009 рік				
Рекреаційна	0,12±0,03	0,02±0,00	0,02±0,00	1 : 0,17 : 0,17	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] = [NO ₃ ⁻]
Урбанізована	0,48±0,05	0,43±0,07	0,13±0,01	1 : 0,90 : 0,27	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] > [NO ₃ ⁻]
Аграрна	0,69±0,06	0,38±0,07	0,07±0,01	1 : 0,55 : 0,10	[NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻] > [NO ₃ ⁻]
Техногенно трансформована	1,26±0,61	1,83±0,55	0,16±0,03	1 : 1,45 : 0,13	[NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₃ ⁻]
	2010 рік				
Рекреаційна	0,59±0,10	0,14±0,03	1,59±0,29	1 : 0,24 : 2,70	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
Урбанізована	0,09±0,01	0,01±0,00	9,91±0,51	1 : 0,11 : 110,11	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
Аграрна	0,24±0,03	0,10±0,02	1,69±0,27	1 : 0,41 : 7,04	[NO ₃ ⁻] > [NH ₄ ⁺] > [NO ₂ ⁻]
Техногенно трансформована	0,26±0,06	1,11±0,25	2,45±0,52	1 : 4,27 : 9,42	[NO ₃ ⁻] > [NO ₂ ⁻] > [NH ₄ ⁺]

Отже, у воді малих річок усіх досліджених територій концентрація нітратів, починаючи з 2006 р., є величиною відносно сталою і налічує в середньому 0,045 мг/дм³, коливаючись від 0,02 до 0,26 мг/дм³.

Нітрими. Підвищення концентрації нітритів зазвичай свідчить про свіже забруднення [29]. Нітрими є проміжним ступенем у ланцюзі бактеріальних процесів окислення амонію до нітратів (нітрифікація відбувається тільки в аеробних умовах) і,

навпаки, відновлення нітратів до азоту й аміаку (денітрифікація відбувається за нестачі кисню). Сезонні коливання вмісту нітритів характеризуються відсутністю їх узимку та появою навесні. Найбільша концентрація нітритів спостерігається наприкінці літа. Восени концентрація нітритів зменшується.

Вміст нітритів у воді малих річок Рівненщини лише на окремих територіях перевищує ГДК (ГДК $_{(\text{NO}_2^-)\text{рибгосп.}} = 0,08 \text{ мг/дм}^3$ [11]). Зокрема, у 2005 році концентрація нітритів у воді річок на аграрній території була найвищою ($0,43 \text{ мг/дм}^3$), на рекреаційній – найменшою ($0,07 \text{ мг/дм}^3$), причому співвідношення між ними становило 6:1. У наступному 2006 р. спостерігалася така тенденція: середні показники вмісту нітритів у воді порівняно з 2005 р. зменшилися на рекреаційній території у 2 рази (до $0,03 \text{ мг/дм}^3$) та на аграрній території – від $0,43$ до $0,38 \text{ мг/дм}^3$, а на урбанізованій і техногенно трансформованій територіях, навпаки, збільшилися, відповідно, в першому випадку в 1,6 разу (від $0,20$ до $0,32 \text{ мг/дм}^3$), у другому – в 22,5 разу (від $0,12$ до $2,70 \text{ мг/дм}^3$), що перевищує ГДК у 33 рази. У 2007 р. найменший вміст NO_2^- було виявлено у воді рекреаційної території ($0,02 \text{ мг/дм}^3$), найбільший – техногенно трансформованої ($1,10 \text{ мг/дм}^3$), що перевищує ГДК у 13 разів, співвідношення між ними становило 1:55. У 2008–2010 рр. найменший вміст нітритів у воді малих річок Рівненщини також був зафіксований на рекреаційній території ($0,02 \text{ мг/дм}^3$), найбільший – на техногенно трансформованій території ($1,93 \text{ мг/дм}^3$), що перевищує ГДК у 24 рази, співвідношення між ними становило 1:96.

Отже, впродовж усього періоду спостережень вміст нітритів перевищував показник ГДК інколи у десятки разів, що разом із багаторазовим переважанням вмісту NO_2^- над вмістом NO_3^- свідчить про зміщення балансу нітратного нітрогену в бік нітритів, можливо, у зв'язку з затримкою окислення нітрит-іона в нітрат-іон у конкретних фізико-хімічних умовах та завдяки специфічному бактеріальному складу води, які визначають швидкість такого окислення.

Нітроген амонійний. Підвищення концентрації нітрогену амонійного зазвичай свідчить про свіже забруднення й активну деструкцію органічних речовин (гниття) [29]. Основними джерелами потрапляння у водойми іонів амонію є тваринницькі ферми, господарські побутові стічні води, стічні води підприємств харчової та хімічної промисловості.

У 2005 р. концентрація нітрогену амонійного була в межах ГДК (ГДК $_{(\text{NH}_4^+)\text{рибгосп.}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ [11]) у воді річок усіх досліджуваних територій, крім урбанізованої, і коливалася в межах від $0,33$ до $0,46 \text{ мг/дм}^3$. На урбанізованій території спостерігали незначне (в 1,5 разу) перевищення ГДК нітрогену амонійного і вміст NH_4^+ становив $0,84 \text{ мг/дм}^3$. У 2006 р. найменші концентрації нітрогену амонійного спостерігались у воді річок рекреаційної території ($0,16 \text{ мг/дм}^3$), найбільші – техногенно трансформованої та урбанізованої ($1,03 \text{ мг/дм}^3$), останні перевищували ГДК у 2 рази. У 2007–2008 рр., як і у 2006 р., найменша концентрація нітрогену амонійного була виявлена у воді річок рекреаційної території ($0,09$ – $0,12 \text{ мг/дм}^3$), найбільша – техногенно трансформованої ($0,59$ – $0,60 \text{ мг/дм}^3$). Співвідношення між ними становило, відповідно, 1:6,5 та 1:5. У 2009 р. найбільший вміст нітрогену амонійного виявлено також на техногенно трансформованій території, і його значення перевищувало ГДК $_{(\text{NH}_4^+)}$ у 2,5 разу.

Підвищений вміст іонів амонію свідчить про погіршення санітарного стану не лише поверхневих вод, але й водних джерел Рівненської обл. Значне зростання концентрації NH_4^+ може бути зумовлене надходженням у ґрунтові води господарсько-побутових стічних вод, нітратних та органічних добрив.

Співвідношення $[NH_4^+]:[NO_2^-]:[NO_3^-]$. У воді річок практично всіх досліджених територій, крім техногенно трансформованої, вміст нітрогену амонійного найчастіше є найвищим, практично у 3–5 разів меншим є вміст нітритів, відповідно так само меншим є вміст нітратів. Така закономірність простежується у 2006 р. на урбанізованій, у 2006–2008 рр. – на аграрній, у 2009 р. – на всіх територіях, окрім техногенно трансформованої. Зазначена закономірність добре узгоджується з хімічним (біохімічним) ланцюгом окиснення досліджених сполук: $NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$.

Виняток становлять 2005 і 2010 рр., коли у річковій воді усіх досліджених територій серед неорганічних сполук Нітрогену максимальна концентрація була зафіксована для нітратів, а мінімальна – для нітритів (крім техногенно трансформованої території, де найнижчою у 2010 р. виявилася концентрація нітрогену амонійного).

Близьке до рівномірного співвідношення розчинних сполук Нітрогену свідчить про природний стан перебігу їх окислення. Щодо його швидкості, то слід зауважити, що екосистеми водойм справляються з перетворенням і фіксацією цих сполук, оскільки перевищення значень ГДК для нітратного Нітрогену не виявлено. Проте у воді річок техногенно трансформованої території спостерігається інший характер співвідношення зі стійким переважанням серед усіх досліджених сполук концентрації нітритів, яка може перевищувати вміст нітратів у 5–20 разів, а амонію – більше ніж удвічі. Слабко виражена тенденція таких змін в окремі роки спостерігалася й у воді річок урбанізованої території. Фіксування в екосистемах Нітрогену переважно у складі нітритів свідчить як про інтенсивне окислення амонію, так і про блокування нітритоксидазного шляху утворення нітратів. Імовірно, що хімічний склад води техногенно забруднених річок блокує окислення завдяки зниженому вмісту кисню та зменшенню у складі бактеріального різноманіття мікроорганізмів з оксидоредуктазними властивостями. Зважаючи на те, що нітрити, які накопичуються у такій воді, мають найнижче серед неорганічних сполук Нітрогену значення ГДК, якість води в цих річках є найнижчою [11].

Розчинений кисень. У поверхневих водах вміст розчиненого кисню варіює в широких межах (від 0 до 14 мг/дм³) і схильний до сезонних та добових коливань, що залежать від інтенсивності його продукування і споживання [22]. Концентрація кисню визначає розмір окисно-відновного потенціалу і значною мірою спрямування та швидкість хімічного й біохімічного окислення органічних і неорганічних сполук. У свою чергу, при потрапленні у річку органічних речовин, що містять сполуки Нітрогену, з побутовими і промисловими стічними водами концентрація розчиненого кисню у воді зменшується [27]. Це викликано окисленням органічних речовин водними організмами.

Середньорічні концентрації розчиненого кисню у поверхневих водах малих річок Рівненщини на територіях різного рівня антропогенного навантаження наведені на рис. 2.

Середньорічний вміст розчиненого кисню у поверхневих водах малих річок усіх досліджених територій Рівненщини впродовж 2005–2010 рр. незначно відрізнявся і становив у середньому 8,84 мг/дм³ (ГДК_{(O2)рибгосп.} = 14 мг/дм³) [11]. Максимальна концентрація кисню (10,68 мг/дм³) спостерігалась у 2005 р. у водах річок техногенно трансформованої та у 2010 р. – аграрної територій, мінімальна (7,49 мг/дм³) – в 2009 р. у поверхневих водах рекреаційної території.

Збільшення вмісту розчиненого кисню означає поліпшення якості води [27]. Навпаки, зниження його концентрації свідчить про погіршення якості води в досліджуваному регіоні, що й спостерігалось впродовж 2005–2010 рр. у поверхневих водах рекреаційної, у 2005–2008 рр. – аграрної та урбанізованої, 2005–2006 рр. – техногенно трансформованої

територій Рівненської області. Найімовірніше, що погіршення кисненасичення води річок є результатом збільшення вмісту органічних відходів, які потрапляють у воду річок.

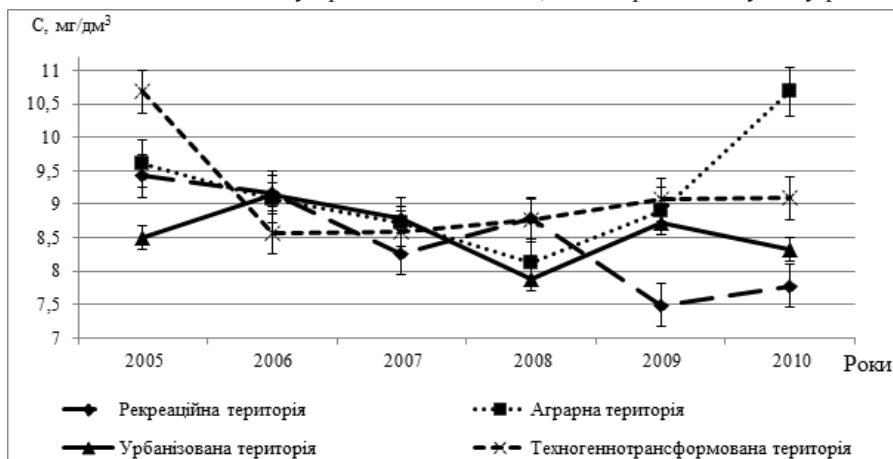


Рис. 2 Середньорічний вміст розчиненого кисню у воді малих річок Рівненщини з різним рівнем антропогенного навантаження в період 2005–2010 рр. (мг/дм³; $M \pm m$; $n=4-12$).

Проведений кореляційний аналіз дав змогу встановити зв'язок середньорічних концентрацій нітрогеновмісних сполук зі середньорічним вмістом розчиненого кисню у поверхневих водах Рівненської обл. упродовж 2005–2010 рр. (табл. 3). Отримані середні коефіцієнти кореляції r перебувають у межах: $-0,204 \div 0,465$.

Таблиця 3

Коефіцієнт кореляційного зв'язку між середньорічним вмістом розчинних форм Нітрогену та розчиненого кисню в поверхневих водах малих річок Рівненщини (2005–2010 рр.)

Характер антропогенного навантаження території	Коефіцієнт кореляційного зв'язку з вмістом розчиненого кисню, г		
	Нітроген амонійний	Нітроген нітритний	Нітроген нітратний
Рекреаційна	-0,135	-0,167	0,234
Аграрна	-0,266	-0,483	0,815
Урбанізована	0,791	0,575	-0,09
Техногенно трансформована	-0,321	-0,740	0,901
Середнє значення	0,017	-0,204	0,465

Високий позитивний кореляційний зв'язок між вмістом кисню та концентрацією амонію і нітритів виявлений у річках урбанізованої території, а між вмістом кисню і нітратним Нітрогеном – у річках аграрної та техногенно навантаженої території. Натомість в останніх є негативна кореляція між вмістом кисню і концентрацією нітритів. Отже, високий вміст кисню сприяє накопиченню нітратів і зменшенню вмісту нітритів та, частково, амонію. Високий вміст кисню супроводжується значною концентрацією амонійного Нітрогену тільки у воді урбанізованих територій, можливо, у зв'язку зі значними викидами амонію, що утворюється з сечовини комунально-побутових зливів.

Процесами хімічних (біохімічних) перетворень за участю кисню, в які вступають у поверхневих водах сполуки Нітрогену, є нітрифікація і денітрифікація. Нітрифікація – окислення аміаку до нітратів, через проміжну стадію утворення нітритів, супроводжується асиміляцією карбонатної кислоти; денітрифікація – відновлення нітриту до газоподібного азоту. Обидва процеси відбуваються за участю мікроорганізмів. Нітрифікуючі бактерії

перебувають в асоціації з гетеротрофною мікрофлорою. Посилене поглинання нею розчиненого кисню у процесі окислення органічних речовин створює умови, за яких нітрифікуючі мікроорганізми знаходяться у невідповідному положенні. Окислення амонійного нітрогену починається після того, як органічні речовини практично використані, діяльність гетеротрофної мікрофлори вийшла на стаціонарний режим й у водній екосистемі наявний розчинений кисень. Розчинений кисень гальмує денітрифікацію, виступаючи в ролі акцептора електронів і тим самим запобігаючи відновленню нітратів. Його концентрація у зоні денітрифікації не має перевищувати 0,5 мг/дм³ [30]. Тому дослідження окисно-відновної здатності нітрифікуючих комплексів дасть можливість точніше визначити роль мікрофлори у формуванні нітрогенного балансу у водних екосистемах. Проте отримані дані свідчать про значну роль кисню в його регулюванні у річках із територій з високим антропогенним навантаженням.

Водневий показник (рН). На швидкість нітрифікації також значно впливає рН, оптимальне значення якого становить 8,4 [30]. Підвищення рН негативно впливає на процес нітрифікації, бо при цьому в середовищі збільшується вміст вільного аміаку, що є інгібітором нітрифікації. На відміну від нітрифікації, денітрифікація збільшує лужність середовища і викликає збільшення рН.

З витратою кисню на процеси окислення тісно пов'язане і зниження рН водного середовища [27]. Це достатньо впевнено представлено відповідними даними (табл. 4).

Таблиця 4

Середньорічні значення рН у воді малих річок Рівненщини з різним характером антропогенного навантаження в період 2005–2010 рр. (M±m; n=4–12)

Роки	Рівень антропогенного навантаження території			
	Рекреаційна	Аграрна	Урбанізована	Техногенно трансформована
2005	7,73±0,15	7,91±0,02	7,89±0,05	8,06±0,09
2006	7,81±0,11	7,64±0,01	7,84±0,04	7,83±0,03
2007	7,51±0,09	7,94±0,07	7,95±0,02	7,68±0,03
2008	8,19±0,41	7,72±0,03	7,89±0,02	7,94±0,06
2009	7,49±0,10	8,00±0,02	7,88±0,02	7,96±0,04
2010	7,22±0,03	7,94±0,01	7,72±0,05	7,60±0,09

Величина водневого показника визначає розвиток і життєдіяльність водних рослин, стійкість різних форм міграції елементів, змінює токсичність забруднюючих речовин. Нижче подано коефіцієнти кореляційного зв'язку між середньорічним вмістом розчинних форм Нітрогену та середньорічним рН у поверхневих водах малих річок (табл. 5).

Таблиця 5

Коефіцієнт кореляційного зв'язку між середньорічним вмістом розчинних форм Нітрогену та середньорічним значенням рН у водах малих річок Рівненщини (2005–2010 рр.)

Рівень антропогенного навантаження території	Коефіцієнт кореляційного зв'язку між рН води та вмістом сполук Нітрогену, r		
	Нітроген амонійний	Нітроген нітритний	Нітроген нітратний
Рекреаційна	-0,561	-0,595	-0,333
Аграрна	-0,028	0,027	0,356
Урбанізована	0,204	0,326	0,071
Техногенно трансформована	0,368	-0,183	0,219
Середнє значення	-0,004	-0,106	0,078

Проведений кореляційний аналіз дав змогу встановити зв'язок середньорічних концентрацій розчинних форм Нітрогену зі середньорічним значенням рН у поверхневих

водах Рівненської області впродовж 2005–2010 рр. Отримані середні коефіцієнти кореляції r у межах: $-0,106,0,078$.

У воді річок рекреаційної території зростання рН зменшує вміст усіх сполук Нітрогену, натомість у воді річок із антропогенним навантаженням простежується тенденція переходу до позитивної кореляції цієї залежності, хоча чіткої залежності між цими факторами не виявлено. Очевидно, кислотність води є результатом перебігу комплексу хімічних і біохімічних процесів, пов'язаних, насамперед, із вмістом кисню та окисно-відновним потенціалом води, що формується також за рахунок інших компонентів: спиртів, фенолів, органічних кислот тощо.

Дослідження вмісту нітритів, нітратів і нітрогену амонійного у воді малих річок екосистем із різним рівнем антропогенного навантаження Рівненщини показало, що найменший середній вміст нітратів було виявлено у воді малих річок рекреаційної території ($0,02$ мг/дм³) у 2009 р., найбільший – урбанізованої ($12,24$ мг/дм³) і аграрної ($11,13$ мг/дм³) у 2005 р.

Найменші концентрації нітритів спостерігались у воді малих річок рекреаційної території ($0,02$ мг/дм³), найбільші – техногенно трансформованої ($2,70$ мг/дм³), при нормі ГДК $0,08$ мг/дм³.

Високий вміст нітритів і нітратів у воді малих річок техногенно трансформованої території скоріше за все може бути пов'язаний із потраплянням у поверхневі води промислових і комунальних викидів, а урбанізованої – комунальних стоків.

Найбільші концентрації нітрогену амонійного спостерігались у воді малих річок техногенно трансформованої та урбанізованої територій і перевищували гранично-допустиму концентрацію, відповідно, у 2,5 і 2 рази. Найменший вміст нітрогену амонійного було виявлено в межах ГДК на рекреаційній території ($0,09$ мг/дм³).

У воді річок техногенно трансформованої території у співвідношенні досліджених сполук спостерігається стійке переважання нітритів, які можуть перевищувати вміст нітратів у 5–20 разів, а амонію – більше ніж у 2 рази, що свідчить про накопичення в екосистемах Нітрогену переважно у складі нітритів та як про інтенсивне окиснення амонію, так і про блокування нітритоксидазного шляху утворення нітратів.

Суттєвими факторами регуляції вмісту і трансформації неорганічних сполук Нітрогену є вміст кисню та рН води, показники яких змінюються залежно від рівня антропогенного навантаження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бескровная М. В.* Оптимизация процесса биологического удаления минерального азота из сточных вод // Вода і водоочисні технології. 2008. № 3 (27). С. 44–48.
2. *Брагинский Л. П.* Некоторые принципы классификации пресноводных экосистем по уровням токсической загрязненности // Гидробиол. журнал. 1985. Т. 21. № 6. С. 65–73.
3. *Васильчук Т. О., Клоченко П. Д., Бусигіна О. В.* Компонентний склад розчинених органічних речовин р. Прип'ять та його зв'язок з розвитком фітопланктону // Наук. зап. Терноп. пед. ун-ту. Сер. біол. 2001. № 3(14). С. 182–184.
4. Вода питьевая. Методы анализа. Государственные стандарты СССР. М., 1984. 324 с.
5. *Водогрецкий В. Е.* Антропогенное изменение стока малых рек. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 176 с.
6. *Геренчук К. І.* Природа Рівненської області. Львів: Вища школа, 1976. 156 с.
7. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / под ред. Т.В. Гусева. М.: ФОРУМ; ИНФРА-М, 2007. 192 с.
8. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Рівненській області у 2003 р. Рівне: Державне управління охорони навколишнього природного середовища в

- Рівненській області, 2004. 187 с.
9. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Рівненській області у 2008 р. Рівне: Державне управління охорони навколишнього природного середовища в Рівненській області, 2009. 199 с.
 10. Екологічний паспорт Рівненської області за даними 2005–2010 року. Рівне: Держуправління охорони навколишнього природного середовища в Рівненській області, 2006; 2007; 2008; 2009; 2010; 2011.
 11. Загальний перелік ГДК і ОБРВ шкідливих речовин для води рибогосподарських водойм (№ 12-04-11 від 09.08.1990).
 12. *Зенин А. А., Белоусова Н. В.* Гидрохимический словарь. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 240 с.
 13. *Клоченко П. Д.* Динамика неорганических соединений азота в загрязненных малых реках в связи с развитием фитопланктона (на примере некоторых притоков Днестра) // Гидробиол. журнал. 1995. Т. 31. № 1. С. 95–102.
 14. *Клоченко П. Д.* Содержание неорганических соединений азота и развитие фитопланктона в некоторых типах водоемов // Гидробиол. журнал. 1993. Т. 29. № 6. С. 88–95.
 15. *Колесник И. А.* Состояние химического загрязнения рек Украины и его динамика во второй половине XX столетия // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. К.: Ніка-Центр, 2000. Т. 1. С. 72–77.
 16. *Коротун І. М., Коротун Л. К.* Географія Рівненської області. Рівне: Вид-во РІПК ПК, 1996. 274 с.
 17. *Лакін Г. Ф.* Биометрия. М.: Высш. школа, 1990. 352 с.
 18. *Мережко А. И.* Проблемы малых рек и основные направления их исследования // Гидробиол. журнал. 1998. Т. 34. №6. С. 66–71.
 19. *Опополь Н. И., Добрянская Е. В.* Нитраты: гигиенические аспекты, проблемы. Кишинев: Штиинца, 1986. 114 с.
 20. *Пластунов Б. А.* Про нормативне забезпечення моніторингу води водних об'єктів // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : Міжнар. наук.-практ. конф. (Харків, 2005). Т. 1. С. 347–351.
 21. *Руденко Л. Г., Денісова О. І., Яцик А. В.* Екологічна оцінка сучасного стану поверхневих вод (методичні аспекти) // Укр. геогр. журнал. 1996. № 3. С. 35–38.
 22. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А. Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
 23. *Собко Л. В.* Динаміка вмісту нітратів і нітритів у питній воді Кременецького району у весняно-літній період // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. Сер. біол. Спец. вип. «Гідроекологія». 2010. № 2(43). С. 454–459.
 24. *Соколов О. А., Семенов В. М., Агаев В. А.* Нитраты в окружающей среде. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН ССР, 1990. 317 с.
 25. *Стабникова Е. В., Телешева С. В., Малиш Н. А., Стабников В. П.* Изучение уровня содержания азотных соединений в подземных водах Украины // Науч. раб. Укр. гос. ун-та пищ. технологий. 2000. № 6. С. 85–87.
 26. *Хвесик М. А.* Региональный анализ формирования качества поверхностных вод // Экологические проблемы Украины и пути их решения. К.: СОПС Украины АН Украины, 1991. С. 39–45.
 27. Геоглобус.ру - Геолого-географическое и техно-экологическое обозрение [электронный ресурс]. Режим доступа – URL: <http://www.geoglobus.ru/info/review>.
 28. Гидрогеология: Курс лекций Стендсфордского университета [электронный ресурс]. Режим доступа – URL: <http://geohydrology.ru>.

29. ГПБУ «Мосэкомониторинг»: Глосарий [электронный ресурс]. Режим доступа – URL: <http://www.mosecom.ru>.
30. Инженерная энциклопедия: Очистка сточных вод от соединений азота [электронный ресурс]. Режим доступа – URL: <http://engineeringsystems.ru/o/ochistka-stochnih-vod-ot-soed-azota.php>.

Стаття: надійшла до редакції 10.02.12

доопрацьована 25.10.12

прийнята до друку 08.11.12

CONTENTS OF NITROGEN COMPOUNDS IN THE WATER OF SMALL RIVERS AS AN INDICATOR OF ANTHROPOGENIC CAPACITY OF THE AREAS

I. Gryuk, I. Sukhodolska

*Volodymyr Gnatyuk Ternopil National Pedagogical University
2, M. Kryvonis St., Ternopil 46027, Ukraine
e-mail: grjuk@inbox.ru*

The results of the research of contents of ammonium nitrogen, nitrites, nitrates dynamics and their correlation in the water of small rivers with different levels of anthropogenic capacity of Rivne Polissya during 2005–2010 are given. It is shown that the level of anthropogenic capacity changes correlation in the system of ammonium-nitrites-nitrates towards nitrites accumulation through accelerated conversion of ammonium and inhibition of oxidative nitrites conversion into nitrates. The essential factor in the regulation of contents and transformation of inorganic nitrogen compounds is dissolved oxygen and pH water contents, which parameters vary depending on the level of anthropogenic capacity.

Keywords: ammonium nitrogen, dissolved oxygen, nitrates, nitrites, pH.

СОДЕРЖАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ВОДЕ МАЛЫХ РЕК КАК ПОКАЗАТЕЛЬ УРОВНЯ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ТЕРРИТОРИЙ

И. Грюк, И. Суходольская

*Тернопольский национальный педагогический университет имени
Владимира Гнатюка
ул. М. Кривоноса, 2, Тернополь 46027, Украина
e-mail: grjuk@inbox.ru*

Приведены результаты исследования динамики содержания аммонийного азота, нитритов, нитратов и их соотношения в воде малых рек с разным уровнем антропогенной нагрузки Ровенского Полесья в течение 2005–2010 гг. Показано, что уровень антропогенной нагрузки изменяет соотношение в системе аммоний-нитриты-нитраты в сторону накопления нитритов из-за ускоренного превращения аммония и торможения окислительного превращения нитритов в нитраты. Существенными факторами регуляции содержания и трансформации неорганических соединений азота являются содержание растворенного кислорода и pH воды, показатели которых изменяются в зависимости от уровня антропогенной нагрузки территории.

Ключевые слова: азот аммонийный, нитраты, нитриты, растворимый кислород, pH.