

ГІДРОХІМІЯ, ЯКІСТЬ ВОДИ

УДК 556.531.3/.4 + 556.551

Ю.А. Лузовіцька, Н.М. Осадча, В.І. Осадчий

ВИНОС БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ІЗ ВОДОЗБОРУ РІЧКИ ДЕСНИ

На основі обробки даних щоденних спостережень у замикальному створі р. Десни розраховано винос мінеральних сполук кремнію, азоту і фосфору з території її басейну за період 1991-2004 рр. та показано динаміку його змін. Досліджено вплив водності річки на кількісні показники стоку біогенних елементів і показано його внутрірічний розподіл. Вивчено зміну концентрацій мінеральних сполук азоту та фосфору у воді Десни в різні сезони року. Встановлено наявність тенденції до збільшення величини стоку досліджуваних елементів, унормованої на середню багаторічну водність. Зроблено висновок, що для *Si* це пов'язано із зменшенням чисельності фітопланктону, а для азоту і фосфору викликано дією забруднювальних речовин, які надходять від точкових та дифузійних джерел.

Ключові слова: біогенні елементи, кремній, азот, фосфор, винос, водний стік, Десна, точкові та дифузійні джерела забруднення.

Вступ

Стік хімічних речовин є важливим показником масообміну речовини, кількісна характеристика якого в інтегрованому вигляді відображає процеси, що відбуваються на водозборі. Унаслідок контакту атмосферних опадів з підстильною поверхнею до річок надходить значна кількість розчинених і завислих речовин, зумовлюючи їхній перерозподіл у навколишньому середовищі. При цьому водна маса, як основний носій енергії, відіграє роль активної динамічної складової, забезпечуючи масообмін між компонентами системи «тверда фаза – вода». Міграційні потоки між різними компонентами екосистем слугують своєрідними каналами зв'язку, кількісні характеристики яких визначаються величиною фази носія і фази мігранта [3].

Питання якісної оцінки кругообігу хімічних елементів у природних екосистемах уперше детально було висвітлено у фундаментальних

роботах Б.Б. Полинова [18, 19] та О.І. Перельмана [16, 17]. Стік хімічних компонентів річок України досліджувався в роботах [6, 7, 11, 12, 14], отримані результати свідчать про значну строкатість величини виносу, що пов'язано з коливаннями водності річок та впливом місцевих літологічних і гідрогеологічних умов.

Вивчення стоку елементів має важливе фундаментальне значення, оскільки характеризує ступінь та направленість взаємодії води з корою вивітрювання. Межі басейнів поверхневого стоку хімічних елементів збігаються з межами річкових басейнів, а його величина кількісно характеризує основну витратну частину балансу хімічних елементів річкового басейну, розмір ерозії ґрунтів і порід, процес вивітрювання, карсту, засолення територій.

Як будь-яка ізольована термодинамічна система, взаємодія між підстильною поверхнею і водним стоком окремих територій без зовнішнього тиску буде прямувати до рівноважного стану, про що свідчить відносно стабільний хімічний склад окремих річок. Збільшення виносу речовин та речовинного балансу морів, свідчить про зміни в системі, що дозволяє вирішувати ряд прикладних завдань, найзначніші з яких – кількісна оцінка антропогенного тиску, кліматичні зміни та ін. Із 70-х рр. мин. ст. відзначається значне збільшення біопродуктивності морів та пов'язане з цим різке підвищення біомаси фіто- та зоопланктону, масовий розвиток деяких безхребетних. У результаті зменшення фотичного шару та розкладання постлетальних залишків гідробіонтів виникає дефіцит кисню з наступною задухою. Це явище здобуло назву евтрофікації і, як показали численні дослідження, спричиняється підвищеним надходженням у водні об'єкти сполук азоту, фосфору і меншою мірою кремнію з ґрунтового покриву, зокрема й завдяки внесенню добрив, рослинності, гірських порід, із стічними водами, атмосферними опадами.

Метою цієї роботи було визначення стоку біогенних елементів з території басейну р. Десни, дослідження основних закономірностей його зміни та визначення ролі р. Десни у формуванні стоку біогенних елементів р. Дніпро.

Під стоком біогенних елементів розуміли винос розчинених мінеральних сполук N , P , Si з території водозбору. Наявність біогенних елементів є обмежувальним чинником для розвитку рослинного планктону, життєдіяльність якого, передусім, визначає перебіг

біологічних та біохімічних процесів у воді та змінює рівновагу хімічних систем розчинених газів та іонів. Серед біогенних сполук азоту розглядали їхні основні форми: амонійну, нітритну, нітратну, що сумарно утворюють N_{min} . Мінеральна форма ортофосфорної кислоти (P_{min}) за pH поверхневих вод переважно представлена HPO_4^{2-} .

Річка Десна – найбільша за довжиною і друга за величиною басейну притока Дніпра, що формує 21 % його водного стоку. Басейн р. Десни зазнає значного сільськогосподарського використання, ступінь розораності території досягає 43,1 %. Води річки використовуються як джерело питного водопостачання низки великих міст, серед них і столиця України, м. Київ.

Матеріали та методи

Визначення стоку хімічних елементів проводили шляхом прямого розрахунку за загальновідомою формулою:

$$R = W \cdot C,$$

де R – стік компонента хімічного складу; W – об'єм водного стоку; C – концентрація речовини.

При цьому надійність виконаних розрахунків залежить від тривалості періоду, для якого вони виконуються, та повноти вихідних матеріалів. Так, спостереження за гідрологічними параметрами зазвичай проводяться протягом багаторічного періоду і з більшою частотою. Багато пунктів спостереження обладнано самописцями рівня води. Тоді як об'єм даних спостережень за хімічним складом води значно обмеженіший. Це призводить до того, що загальна похибка оцінки виносу хімічних речовин річками досягає 20-50 % [8]. Для підвищення якості вихідних гідрохімічних даних у [1] рекомендується застосовувати графічну інтерполяцію. Вплив частоти відбору проб на точність розрахунку хімічного стоку досліджувався в [15]. Встановлено, що зменшення кількості проб призводить до завищення величини стоку елементів від 1 до 25 %. Найбільшою мірою це стосується показників антропогенного тиску – сполук азоту, сульфатних та хлоридних іонів, магнію. У межах достатньо відбирати проби 1 раз на 10 днів, а в період нестабільного режиму (повінь, паводки) частота відбору має складати по 3-5 разів на фазі підйому гідрографа і його спаді [28].

Вихідними даними цієї роботи слугували результати щоденних

спостережень ПАТ «АТ «Київводоканал» за вмістом мінеральних сполук азоту, фосфору, кремнію та дані про витрати води, отримані на мережі спостережень управління з гідрометслужби МНС України у замикальному створі р. Десни за період 1991-2004 рр. На підставі зазначених даних розраховано щоденний стік $N_{\text{мін}}$, $P_{\text{мін}}$ та Si , сумування значень яких протягом року давало загальний стік для кожної із досліджуваних сполук. На основі розчленування гідрографа виокремлювали періоди водопілля, літньо-осінньої та зимової межени, що дозволило виділити генетично однорідні водні маси.

Результати та їх обговорення

Оцінка загального стоку біогенних елементів

Результати розрахунку стоку біогенних елементів з території басейну р. Десни представлено в табл. 1.

Серед біогенних елементів, що виносяться річками, домінують сполуки кремнію (86 %). Це пояснюється значною поширеністю кремнію в літосфері в складі алюмосилікатів. Середньозважені концентрації Si за досліджуваний період в 1,3-9,0 разів перевищували вміст мінеральних сполук азоту. Винос останніх у стоці біогенних елементів становив 12 %, а частка фосфатів була мінімальною і не перевищила 2 %. Втім, саме сполуки азоту і фосфору відіграють лімітуючу роль для розвитку гідробіонтів. Важливою особливістю є те, що кремній надходить у природні води, передусім, завдяки природним процесам, тоді як азот і фосфор частіше з потоками стічних вод промислових та комунальних підприємств. За період досліджень кількість кремнію, що транспортувався з водою річки, змінювалась майже в 6 разів, від 15,6 тис. т/рік до 93,0 тис. т/рік, а загальна динаміка змін відповідала коливанням водного стоку (рис. 1).

Відповідно до різницевої інтегральної кривої, розрахованої співробітниками відділу гідрології УкрНДГМІ, у басейні р. Десни в 1977 р. почалася фаза підвищення водності, що триває до цього часу. З огляду на залежність водності і виносу хімічних компонентів, останній був нами унормований на величину водності 50-ти % забезпеченості. З урахуванням водності за досліджуваний період винос водами р. Десни сполук кремнію коливався в широких межах – від 14,4 до 89,5 тис. т/рік відповідно в 1991 р. та 1993 р. (рис. 2).

Було проаналізовано дані щодо стоку *Si* за попередні періоди, представлені в роботах [10, 21]. Згідно з розрахунками [10] у 1953 р. стік кремнію досягав 88 тис. т, у 1954 р. – 35 тис. т.

Таблиця 1

Стік біогенних елементів у басейні р. Десни, 1991-2004 рр.

Рік	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	N_{min}	PO_4^{3-}	<i>Si</i>
	чисельник – тис. т/рік / знаменник – т/км ² · рік					
1991	2,17	0,094	9,33	11,6	1,70	15,6
	0,027	0,001	0,115	0,143	0,021	0,19
1992	1,86	0,081	3,54	5,49	1,02	22,1
	0,23	0,001	0,043	0,067	0,013	0,27
1993	1,74	0,076	3,65	5,47	0,76	72,1
	0,21	0,001	0,045	0,067	0,009	0,89
1994	3,64	0,117	4,47	8,23	1,44	48,9
	0,045	0,001	0,055	0,101	0,018	0,60
1995	2,41	0,086	4,31	6,81	1,26	46,7
	0,03	0,001	0,053	0,084	0,015	0,57
1996	2,15	0,174	4,45	6,77	1,10	41,3
	0,026	0,002	0,055	0,083	0,014	0,51
1997	1,74	0,088	4,41	6,24	1,18	33,1
	0,021	0,001	0,054	0,077	0,014	0,41
1998	4,70	0,327	7,04	12,1	3,18	83,0
	0,058	0,004	0,086	0,149	0,039	1,02
1999	4,36	0,165	6,36	10,88	2,04	77,3
	0,054	0,002	0,078	0,134	0,025	0,95
2000	3,33	0,151	6,08	9,56	2,00	92,5
	0,041	0,002	0,075	0,117	0,025	1,14
2001	3,74	0,147	6,49	10,38	1,83	93,0
	0,046	0,002	0,080	0,128	0,022	1,14
2002	2,88	0,096	5,22	8,19	1,22	74,0
	0,035	0,001	0,064	0,101	0,015	0,91
2003	3,38	0,101	5,99	9,47	1,47	63,5
	0,042	0,001	0,074	0,116	0,018	0,78
2004	4,58	0,093	5,20	9,87	1,64	83,6
	0,056	0,001	0,064	0,121	0,020	1,03

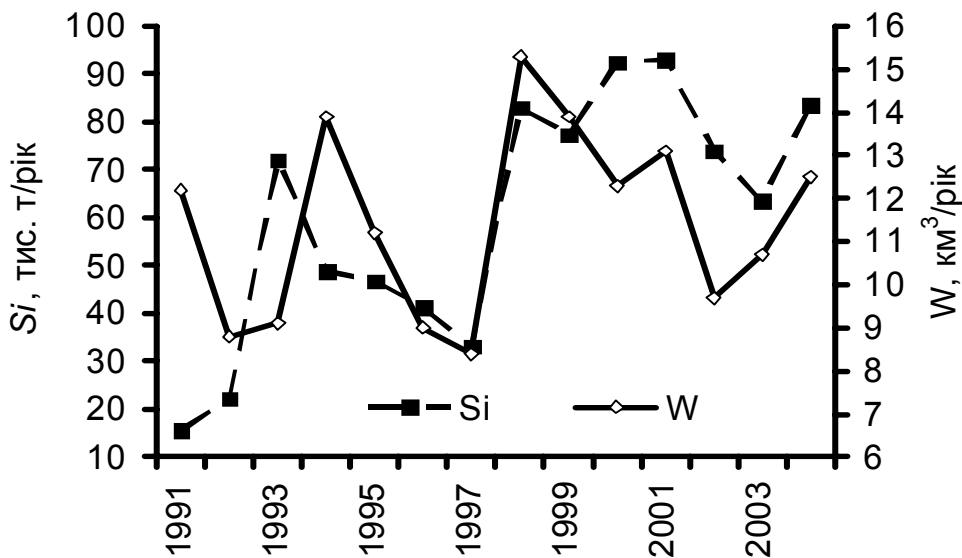


Рис. 1. Динаміка зміни водного стоку р. Десни та виносу кремнію за період 1991-2004 рр.

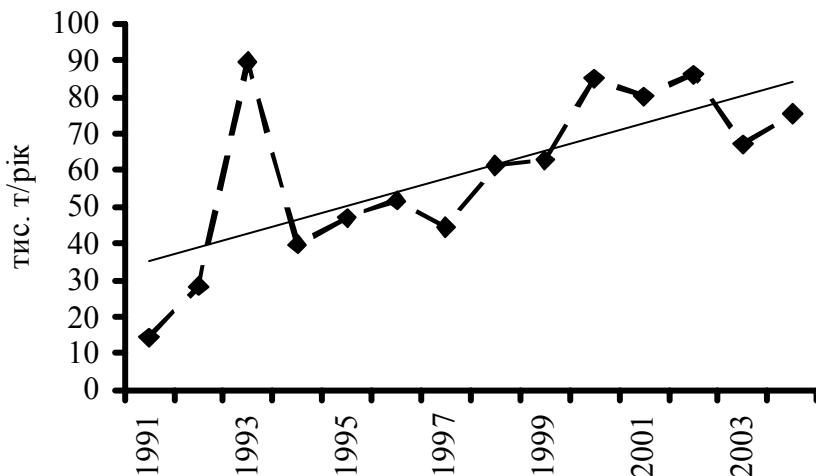


Рис. 2. Динаміка стоку кремнію з території басейну Десни, унормованого на водність 50-ти % забезпеченості, 1991-2004 рр.

— лінія тренду

Об'єм водного стоку у вказані роки становив відповідно $6,83 \text{ км}^3$ та $13,77 \text{ км}^3$. Після приведення даних по стоку Si до середньої багаторічної водності ($11,3 \text{ км}^3$) отримали значення виносу Si 72 тис. т у 1953 р. та 57 тис. т. у 1954 р., що є близькими до результатів нашого дослідження в 1994-2004 рр. У роботі [21] наведено дані за різні періоди: 1971-1980 рр.; 1981-1990 рр., 1991-2000 рр.; 2001-2007 рр. Перший з них відповідав фазі зниження водності р. Десни, а інші – збільшення водного стоку. Водність двох останніх періодів була близькою до середньої багаторічної величини. Після унормування наведених автором [21] розрахунків стоку кремнію на середню багаторічну водність отримали наступні показники виносу Si : 1971-1980 рр. – 45,1 тис. т/рік; 1981-1990 рр. – 40,6 тис. т/рік; 1991-2000 рр. – 61,1 тис. т/рік, що також знаходиться в діапазоні отриманих нами даних.

Аналіз отриманих результатів та розрахунків інших авторів [10, 21] показав, що навіть за умови приведення до середньої багаторічної водності, стік кремнію зазнає значних коливань і в період 1991-2004 рр. спостерігався тренд до значного зростання виносу його сполук з водами р. Десни (див. рис. 2). Причиною цього може бути коливання кількості діатомових водоростей, які є основними споживачами кремнію. Зв'язок між зменшенням вмісту кремнію та масовим розвитком діатомових водоростей відзначався ще в роки попередніх досліджень, коли була показана наявність чіткої тенденції до зменшення концентрації Si у гирловій частині річки [2].

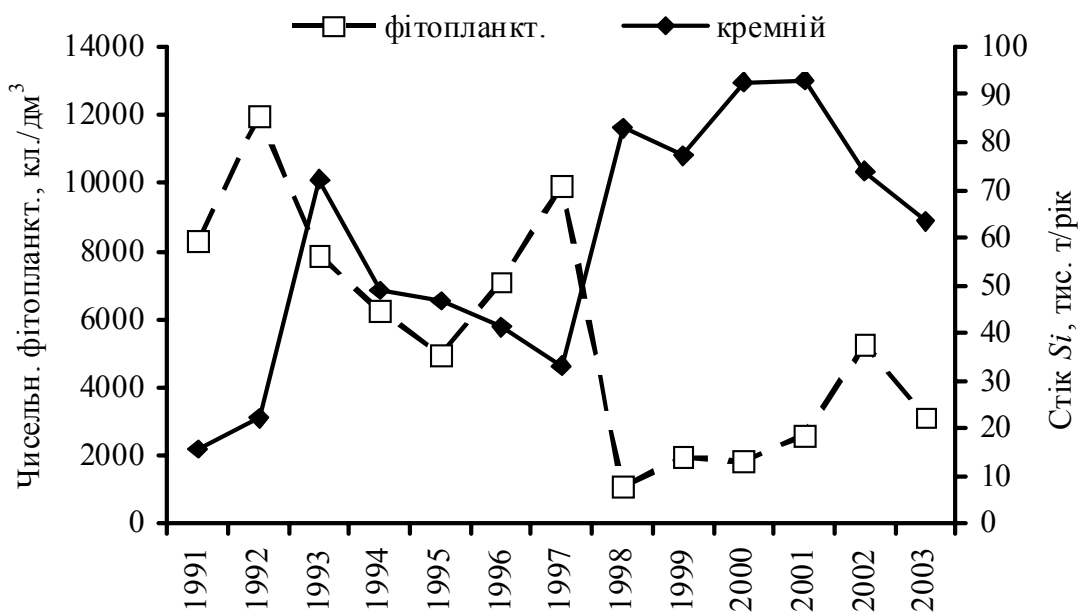


Рис. 3. Взаємозв'язок між величиною унормованого на середню багаторічну водність стоку кремнію та чисельністю фітопланктону у воді Десни за період 1991-2004 рр.

За даними [25] у сучасний період діатомові водорості також складають основу чисельності та біомаси фітопланктону р. Десни, показники яких у гирловій зоні річки становили відповідно 57 та 90 %.

Для з'ясування взаємозв'язку між стоком Si і чисельністю фітопланктону було проведено кореляційний аналіз між зазначеними показниками, за результатами якого отримано коефіцієнт кореляції рівний (-0,83). На рис. 3 чітко простежується, що збільшення чисельності фітопланктону призводить до зменшення виносу кремнію водами р. Десни. Таким чином, чисельність фітопланктону можна вважати основним параметром, що впливає на стік кремнію з водами р. Десни.

Відповідно до отриманих даних (див. табл.1) надходження сполук азоту протягом досліджуваного періоду змінювалась майже вдвічі від 5,5 тис. т/рік до 12,1 тис. т/рік, фосфору в чотири рази – від 0,76 тис. т/рік до 3,18 тис. т/рік. Подібно до кремнію відзначається висока залежність виносу N_{min} та P_{min} від величини водного стоку (рис. 4).

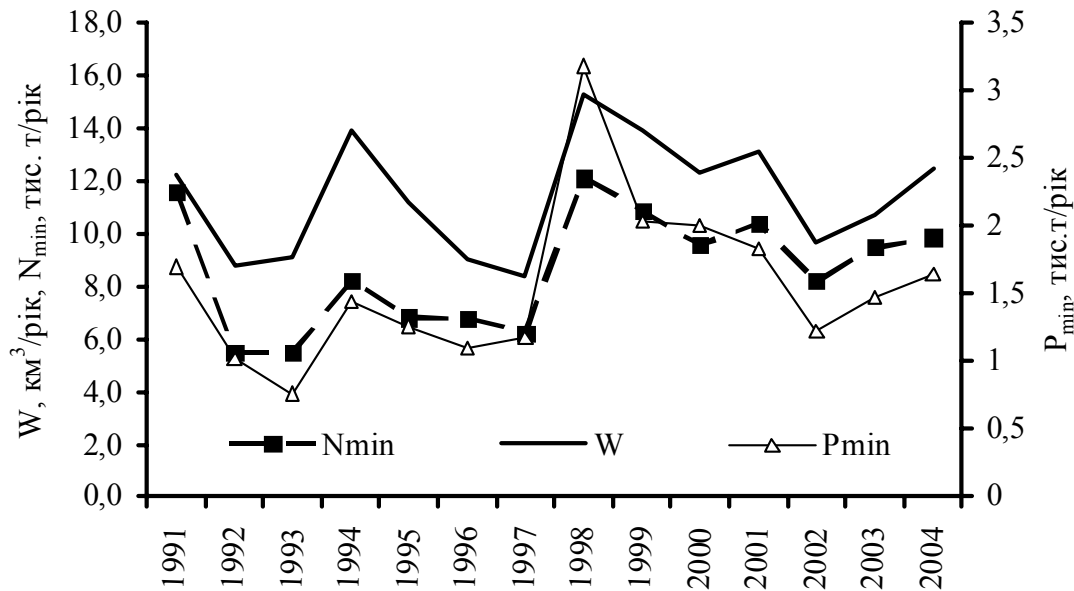


Рис. 4. Динаміка зміни водного стоку р. Десни та виносу мінеральних форм азоту і фосфору за період 1991-2004 рр.

Після унормування стоку мінерального азоту та фосфору на середню багаторічну водність отримали такі результати (рис. 5).

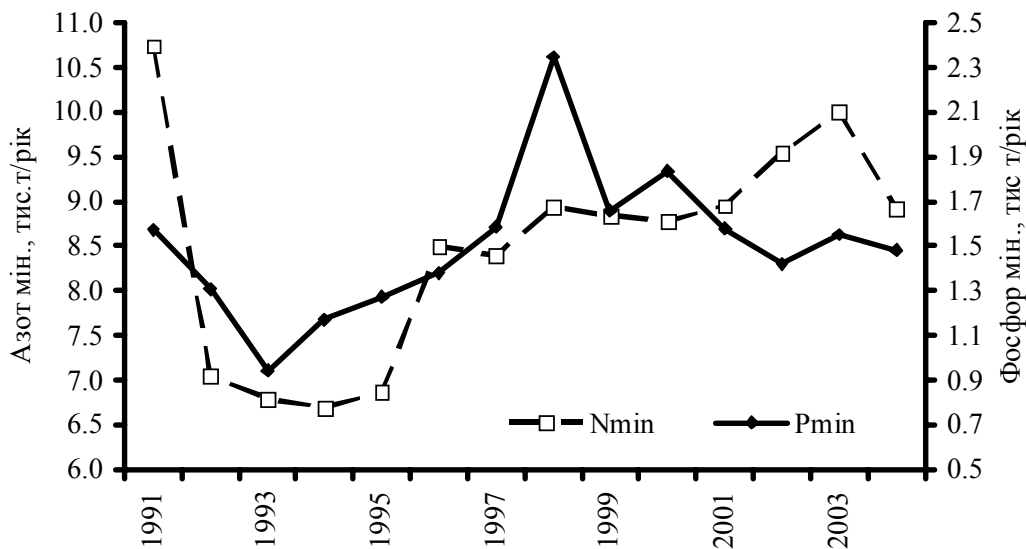


Рис. 5. Динаміка стоку N_{min} та P_{min} , (1991-2004 рр.) з водозбору басейну р. Десни, унормованого на водність 50-ти % забезпеченості, тис. т/рік

Як видно, на початку 90-х рр. ХХ ст., коли йшла перебудова системи господарювання країни, стік N_{min} різко зменшився з близько 11,0 тис. т/рік до 6,7 тис. т/рік. У 1996 р. винос мінерального азоту збільшився до 8,5 тис. т/рік і з того часу не припиняє зростати, хоч і темпи цього зростання невеликі. За період 1996-2004 рр. середній винос N_{min} становив 9,0 тис. т/рік.

Винос мінерального азоту з водами Десни вперше було розраховано для періоду 1960-1963 рр. і в кількісному виразі він варіював у межах 5,25-7,08 тис. т/рік [10]. Враховуючи те, що в цей період у басейні спостерігалася фаза зменшення водності, отримані [10] дані було унормовано на водність 50-ти % забезпеченості. У результаті проведених розрахунків середній стік зазначеного періоду становив 7,3 тис. т/рік. Для періоду наших досліджень близьке до цього значення величини стоку мінеральних форм азоту спостерігалось тільки під час різкого зменшення господарської активності (1992-1995 рр.). У наступні роки (1996-2004) середнє значення виносу N_{min} зросло до 9,0 тис. т/рік. Дані [21], перераховані на стік 50 % забезпеченості, показали, що стік N_{min} протягом 1971-2007 рр. зростав від 9,6 до 11,9 тис. т/рік. У цій же роботі наводяться дані про винос P_{min} , після унормування яких межі коливання стоку фосфору мінерального склали 0,78-5,55 тис. т/рік. Згідно з нашими розрахунками зазначений показник за умови середньої водності протягом 1991-2004 рр. змінювався від 0,94 до 2,3 тис. т/рік. Як і для азоту, значне зменшення виносу фосфору відбулося на початку 90-х років ХХ ст., після чого його стік неухильно збільшувався.

У роботі [21] також відзначається тенденція до збільшення стоку N_{min} та P_{min} після 1990 р.

Зростання виносу сполук азоту пов'язано, насамперед, з антропогенним чинником, у контексті чого доцільно говорити про сукупний вплив зосереджених (точкових) та диференційних джерел забруднення. Надходження значної кількості комунально-побутових стічних вод з високим вмістом органічних і біогенних сполук призводить до забруднення річкових вод. Так, зі стічними водами від кожного жителя надходить 7-8 г /добу $N-NH_4^+$, 1,5-1,8 г /добу $P-PO_4^{3-}$ [27].

У басейні р. Десни відзначається три основних локальних центри скидів стічних вод, які знаходяться в зоні розташування міст Брянськ (Російська Федерація), Шостка, Чернігів. Вплив м. Брянськ, як свідчать дані міжнародної бази даних dnipro.ecobase.org.ua, проявляється на

локальній ділянці й під час перетину державного кордону України води р. Десни не мають істотного забруднення.

Місто Шостка розміщене біля однойменної річки, яка є лівою притокою р. Десни. За часів існування Радянського Союзу місто було центром хімічної промисловості, однак останні 10 років цей напрямок занепав. На сьогодні в м. Шостка працюють два великих підприємства оборонного значення та заводи харчової галузі. Води р. Шостка значно забруднені біогенними сполуками. Так, за даними Державної екологічної інспекції в Сумській обл. [4], у створі вище міста відзначається майже 6-ти кратне перевищення ГДК_{риб} за вмістом P_{min} . Незважаючи на наявність очисних споруд загальної біологічної очистки, у створі нижче м. Шостка концентрації P_{min} зростають до ~ 11 ГДК, а нітритів – до 5 ГДК. Після впадіння р. Шостка в р. Десну у водах останньої відзначається зростання концентрації P_{min} до ~ 3 ГДК. Стан розвитку іхтіофауни також свідчить про значне забруднення р. Шостка.

На території Чернігівської області 97,7 % обсягу стічних вод формується підприємствами комунального господарства [5], серед яких «Чернігівводоканал» входить до першої десятки точкових забруднювачів водних об'єктів не тільки в басейні р. Десни, а й усього Дніпра в цілому [22]. Стічні води м. Чернігова безпосередньо надходять до двох малих річок: р. Білоус, що приймає стоки «Чернігівводоканалу» та р. Стрижень, до якої надходять води зливової каналізації м. Чернігова [9]. Річка Білоус довжиною 55 км і водозбірною площею 657 км² приймає щорічно близько 30 млн. м³ стічних вод, у складі яких концентрація NH_4^+ досягала > 30 мгN/дм³, PO_4^{3-} – ~ 13 мгP/дм³ [5]. Забруднення р. Білоус недостатньо очищеними стічними водами неодноразово набувало рівня надзвичайної ситуації. Ступінь ризику забруднення донних відкладів та деградації співтовариств макрозообентосу в гирловій частині р. Білоус становить 84 %. Після впадіння в р. Десну концентрації забруднювальних речовин різко зменшуються завдяки розбавленню. Через високу самоочисну здатність води р. Десна відбувається відновлення структури біотичних компонентів уже на відстані 2 км від впадіння р. Білоус [25]. Незважаючи на це, ще спостерігається відносно, порівняно зі створом вище міста, перевищення концентрацій азоту амонійного на 26,5 % та фосфору мінерального на 11,4 % [13]. Також скид забруднених стічних вод у р. Десна здійснюють численні підприємства м'ясо-молочної, переробної промисловості.

Про вплив дифузійних джерел забруднення необхідно говорити в контексті сільськогосподарського виробництва, що супроводжується меліораціями, внесенням добрив, застосуванням хімічних засобів захисту рослин. У межах водозбору Десни досить великою є площа меліорованих земель, яка лише в українській частині становить понад 300 тис. га.

Ще на початку 70-х років ХХ ст. на території колишнього СРСР відзначалося стійке зростання антропогенної складової стоку біогенних елементів, що пов'язано з різким збільшенням хімізації народного господарства. На цей час застосовувалось $30 \cdot 10^6$ умовних одиниць добрив, з яких стічними водами вимивалося $\sim 22\%$ азотних добрив і $\sim 2\%$ фосфорних [24]. У досліджуваній нами період на сільськогосподарські угіддя басейну р. Десни вносилося в середньому 23,2 тис. т добрив, серед яких абсолютну перевагу мали азотні. На 1 гектар посівної площі було внесено в середньому 48 кг поживних речовин, із них азоту – 36, фосфору – 6, калію – 6 кг [5]. Очікувані щорічні втрати азоту від вимивання можуть досягнути 6 кг/га.

Втрати фосфору відбуваються переважно через ерозію ґрунту. Вилуговання фосфору на ґрунтах середнього і важкого гранулометричного складу не перевищує 1 кг/га [26].

Як зазначалося вище, р. Десна формує 21% водності басейну Дніпра, однак її роль у балансі хімічного стоку Дніпра до цього часу не висвітлено.

Таблиця 2

Баланс стоку біогенних елементів у басейні Дніпра, 1998 р.

Показник	Річка	% від заг. стоку	Показник	Річка	% від заг. стоку
NH_4^+	Прип'ять	48,4	NO_2^-	Псел	42,4
	Дніпро	34,7		Десна	23,9
	Десна	8,7		Дніпро	21,9
NO_3^-	Десна	35,2	PO_4^{3-}	Дніпро	31,1
	Дніпро	27,8		Десна	24,8
	Прип'ять	22,8		Прип'ять	24,6

Нами досліджувалось питання стосовно біогенних елементів. Для цього на прикладі 1998 р., який відзначався найбільшою за досліджуваний період водністю, було розраховано відсоток величини стоку біогенних

елементів у замикальному створі р. Десни відносно такого ж показника в нижньому б'єфі Каховської ГЕС (табл. 2).

Обмеженням у виконаних розрахунках було те, що вплив внутрішньоводоймової трансформації не розглядався. Отримані результати наочно демонструють, що р. Десна відіграє значну роль не тільки у формуванні водного стоку Дніпра, а й бере вагому участь у формуванні вносу біогенних елементів з його території.

Форми міграції азоту

Мінеральний азот у поверхневих водах представлений різними фізико-хімічними формами, серед яких у стоці N_{min} за досліджуваний період домінуюче значення мали нітратні іони, відносна частка яких у середньому складала 63 %. Амонійна та нітритна форми азоту становили відповідно 35 та 2 % (рис. 6).

Аналіз ретроспективних даних показав, за часи існування СРСР у виносі сполук азоту незмінно переважала амонійна форма [6, 10, 21]. У [6] показано, що серед сполук азоту, винесених річками Полісся в 1971-1980 рр., 92 % становив $N-NH_4^+$. Частка вносу азоту в нітратній формі не перевищувала 6 %.

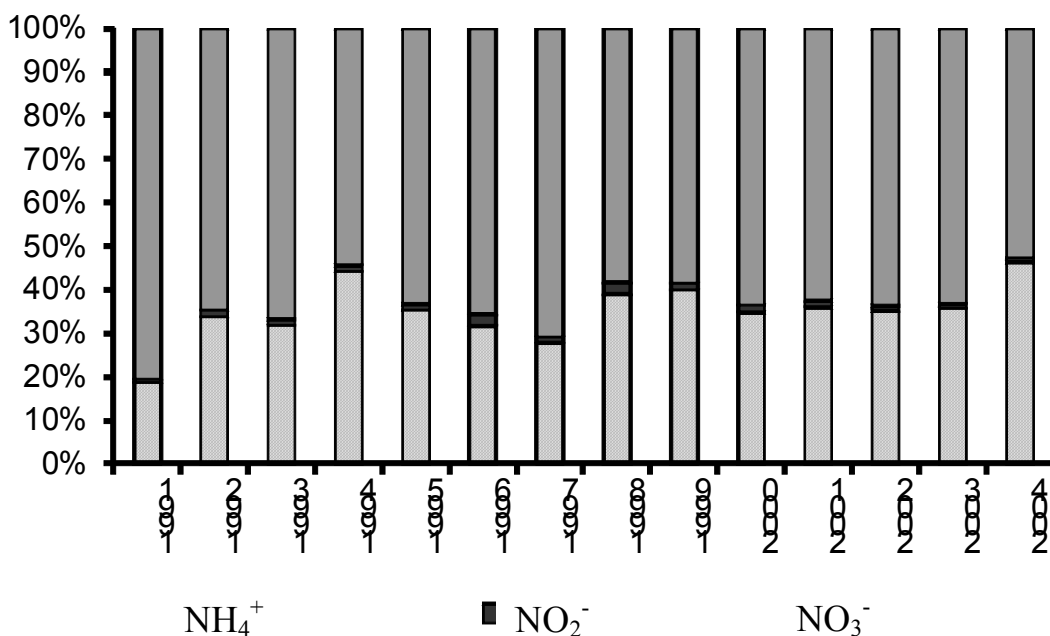


Рис. 6. Відносна частка різних форм азоту у формування стоку N_{min} з водозбору р. Десни, 1991-2004 рр.

У роботі [21] представлено результати розрахунку стоку біогенних елементів р. Десни біля м. Чернігова за більш тривалий період – від

1971 р. до 2007 р. та показано, що протягом 1971-1980 рр. у стоці домінуючу роль відігравала амонійна форма азоту. У наступне десятиріччя (1981-1990 рр.) кількісні показники стоку $N-NH_4^+$ та $N-NO_3^-$ були практично рівними, відповідно 5,8 та 5,62 тис. т/рік. Починаючи з 1991 р. переважного значення набуває винос азоту у формі нітратів. На наш погляд, причина цього явища пов'язана зі скороченням загальних викидів парникових газів, серед яких азотовміщуючі метан та закис азоту становили відповідно 17 % та 6 %. Результати, представлені на рис. 7, наочно показують, що протягом 1990-2004 рр., викиди NO_x зменшились майже в 3 рази, з 2162 тис. т/рік у 1990 р. до 736 тис. т/рік у 2004 р. Наслідком цього було трикратне зменшення концентрації іонів амонію в атмосферних опадах (рис. 8), що, найперше, призвело до скорочення надходження сполук азоту з атмосферними опадами на водозбірні площі річок у 2 рази.

Отже, перебудова господарської системи, що розпочалася в Україні з часу встановлення незалежності, призвела до початкового значного скорочення виробництва. Це зумовило зниження викидів забруднювальних речовин в атмосферу, відносно самоочищення атмосферних опадів і, як наслідок, зменшення величини атмосферного складника балансу виносу розчинених речовин поверхневими водами.

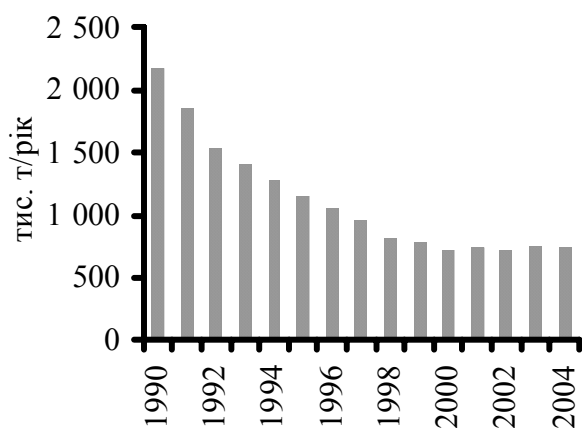


Рис. 7. Динаміка викидів NO_x в атмосферне повітря України протягом 1990-2004 рр.

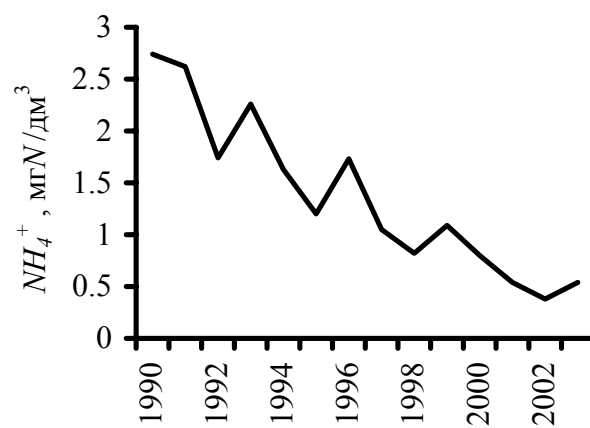


Рис. 8. Динаміка вмісту іонів амонію в атмосферних опадах за період 1989-2004 рр. (метеостанція Київ)

Незважаючи на те, що в сучасному складі атмосферних опадів концентрація $N-NH_4^+$ у 2 рази перевищує $N-NO_3^-$, домінуючу роль у виносі азоту набула його нітратна форма.

Внутрішньорічний розподіл стоку біогенних елементів

Для внутрішньорічного розподілу стоку біогенних елементів притаманний яскраво виражений сезонний характер з максимумом навесні і мінімумом під час межені (табл. 3).

Таблиця 3

Сезонний розподіл біогенного та водного стоку Десни (1991-2004р.),
% від річного стоку

Показник	Водопілля	Літньо-осіння межень	Зимова межень
NH_4^+	<u>27–68</u> 53	<u>8–63</u> 27	<u>9–41</u> 20
NO_2^-	<u>22–59</u> 43	<u>11–58</u> 31	<u>16–51</u> 26
NO_3^-	<u>35–55</u> 45	<u>6–35</u> 22	<u>16–56</u> 33
$N_{мін}$	<u>40–55</u> 48	<u>7–38</u> 23	<u>14–52</u> 29
$P_{мін}$	<u>27–62</u> 43	<u>21–52</u> 38	<u>7–38</u> 19
Si	<u>26–56</u> 40	<u>11–58</u> 35	<u>12–47</u> 25
W	<u>40–65</u> 53	<u>15–46</u> 29	<u>9–29</u> 18

(чисельник – межі коливань, знаменник – середнє значення)

Навесні під час танення снігу та фільтрації води вглиб ґрунтового покриву спостерігається перехід багатьох елементів у поровий розчин ґрунтів водозборів, які з водами стоку транспортуються в русла річок. Як показали виконані розрахунки, у руслову частину р. Десни в цей час надходить близько 53 % іонів амонію та 45 % азоту в нітратній формі, по 43 % $N-NO_2^-$ і фосфору, а також 40 % сполук кремнію. Меженний стік біогенних елементів значно менший порівняно з водопіллям. Під час літньо-осінньої межені в річкову систему надходить близько 23 % сполук азоту, 38-35 % сполук фосфору та кремнію. На фоні зменшеного надходження відзначається активне споживання поживних елементів первиннопродуцентами. У період зимової межені, коли річка переходить на ґрунтове живлення, стік біогенних елементів найменший. Частка виносу фосфору та кремнію в цей період становить 19-25 %, азотних сполук – 29 % (див. табл. 3). Дещо більша частка азотних сполук у зимовий час зумовлена накопиченням у воді нітратних форм азоту, коли

на фоні мінімального їх споживання, відбувається поступова мінералізація органічної речовини.

Основне значення для формування емісії елементів має об'єм водного стоку, від якого безпосередньо залежить розмір механічної та хімічної водної ерозії, ступінь розбавлення розчину вилугуваних солей та транспортувальна функція стоку [3]. Головну роль у живленні Десни відіграють накопичені за зиму опади у вигляді снігу, які дають більшу частину річного водного стоку в період весняного водопілля і значною мірою завдяки виснаженню поверхневих вод забезпечують меженну та заплавну водовіддачу. З огляду на сказане досліджено зв'язок між водним стоком та виносом біогенних елементів у різні гідрологічні фази. У всі сезони між виносом різних форм азоту та водністю річки прослідковується надійний кореляційний зв'язок, для фосфору істотний зв'язок з водністю спостерігається під час водопілля та літньо-осінньої межени. Значимість коефіцієнтів кореляції (r) встановлювали на підставі розподілу Ст'юдента $p = 0,05$, $r > 0,57$. Отримані результати свідчать про визначальну роль водного стоку у виносі біогенних елементів та дають змогу використовувати для оціночних розрахунків рівняння регресії (табл. 4, рис. 9).

Таблиця 4

Коефіцієнти кореляції між водним та хімічним стоком окремих сполук у басейні р. Десни

Сполука	Водопілля	Літньо-осіння межень	Зимова межень
NH_4^+	0,92	0,86	0,81
NO_2^-	0,78	0,81	0,58
NO_3^-	0,79	0,90	0,93
P_{min}	0,80	0,67	0,30

На підставі отриманих результатів для розрахунку виносу біогенних елементів можуть бути використані наступні рівняння:

Показник	Водопілля	Літньо-осіння межень	Зимова межень
	тис. т/сезон		
$N-NH_4^+$	$NH_4^+ = 0,40 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,74$	$NH_4^+ = 0,40 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,54$	$NH_4^+ = 0,29 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,02$
$N-NO_2^-$	$NO_2^- = 0,009 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,01$	$NO_2^- = 0,02 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,021$	$NO_2^- = 0,017 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,008$
$N-NO_3^-$	$NO_3^- = 0,25 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,86$	$NO_3^- = 0,77 \cdot W, \text{ км}^3 - 1,28$	$NO_3^- = 0,84 \cdot W, \text{ км}^3 + 0,05$
$P-PO_4^{3-}$	$P_{min} = 0,16 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,30$	$P_{min} = 0,20 \cdot W, \text{ км}^3 - 0,08$	Зв'язок не значимий

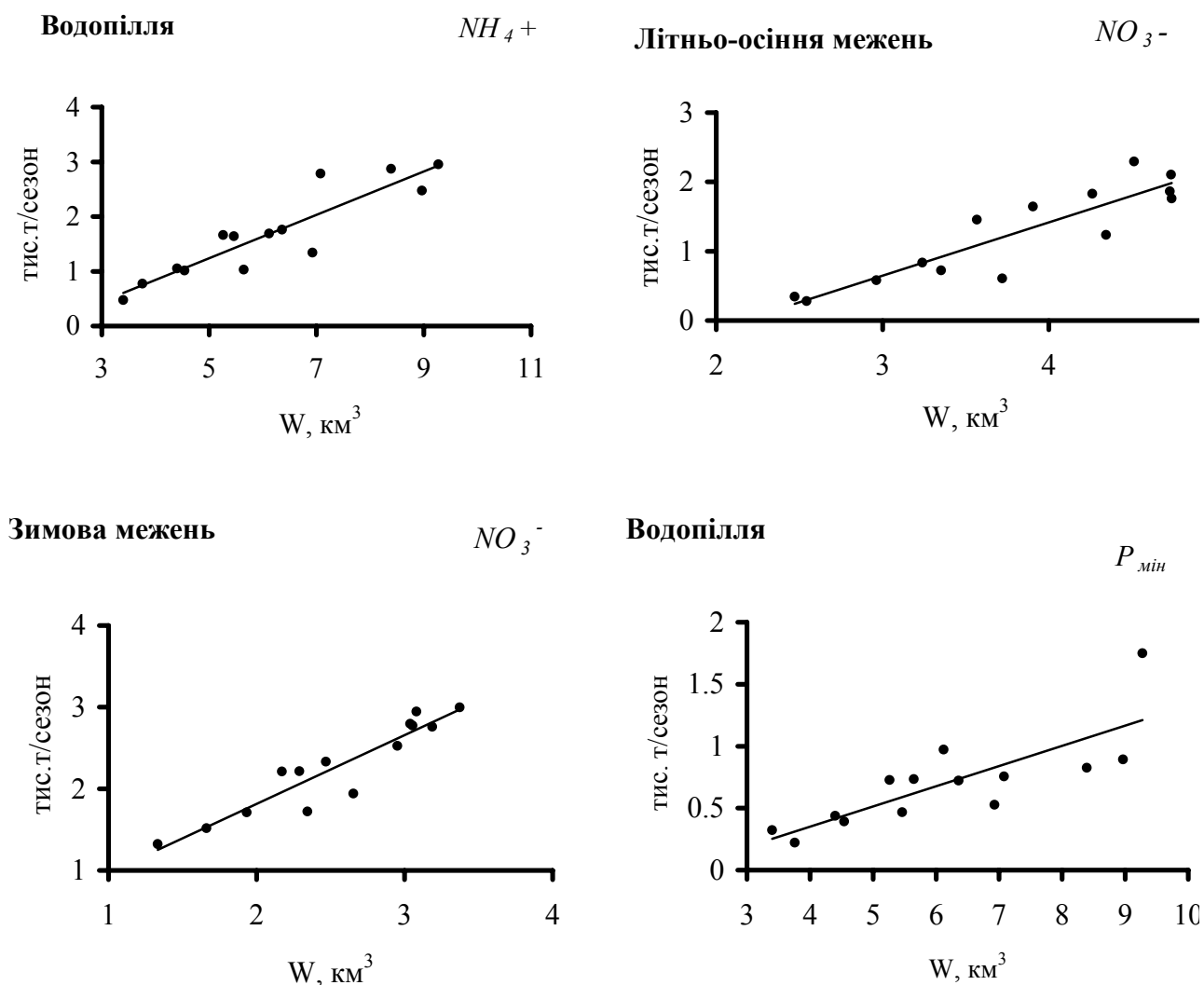


Рис. 9. Залежність між виносом біогенних елементів та водним стоком р. Десни в різні гідрологічні фази

Концентрація біогенних елементів

Концентрації досліджуваних елементів у воді р. Десни зазнають значних змін протягом року, що пов'язано з рівновагою процесів їхнього надходження і витрачання (рис. 10).

Найменші концентрації біогенних елементів відзначаються в р. Десна під час літньої межені. Наявний у воді азот у вигляді різних його мінеральних форм визначає біопродуктивність фітопланктону, фітобентосу, вищих водяних рослин. Характерно, що, незважаючи на форму існування азоту у воді, його засвоєння органічними клітинами відбувається тільки через перетворення NH_4^+ [23]. Основною формою

фосфору, яка споживається організмами, є мінеральний іон HPO_4^{2-} , що є домінуючою формою міграції фосфору за pH поверхневих вод (90 %).

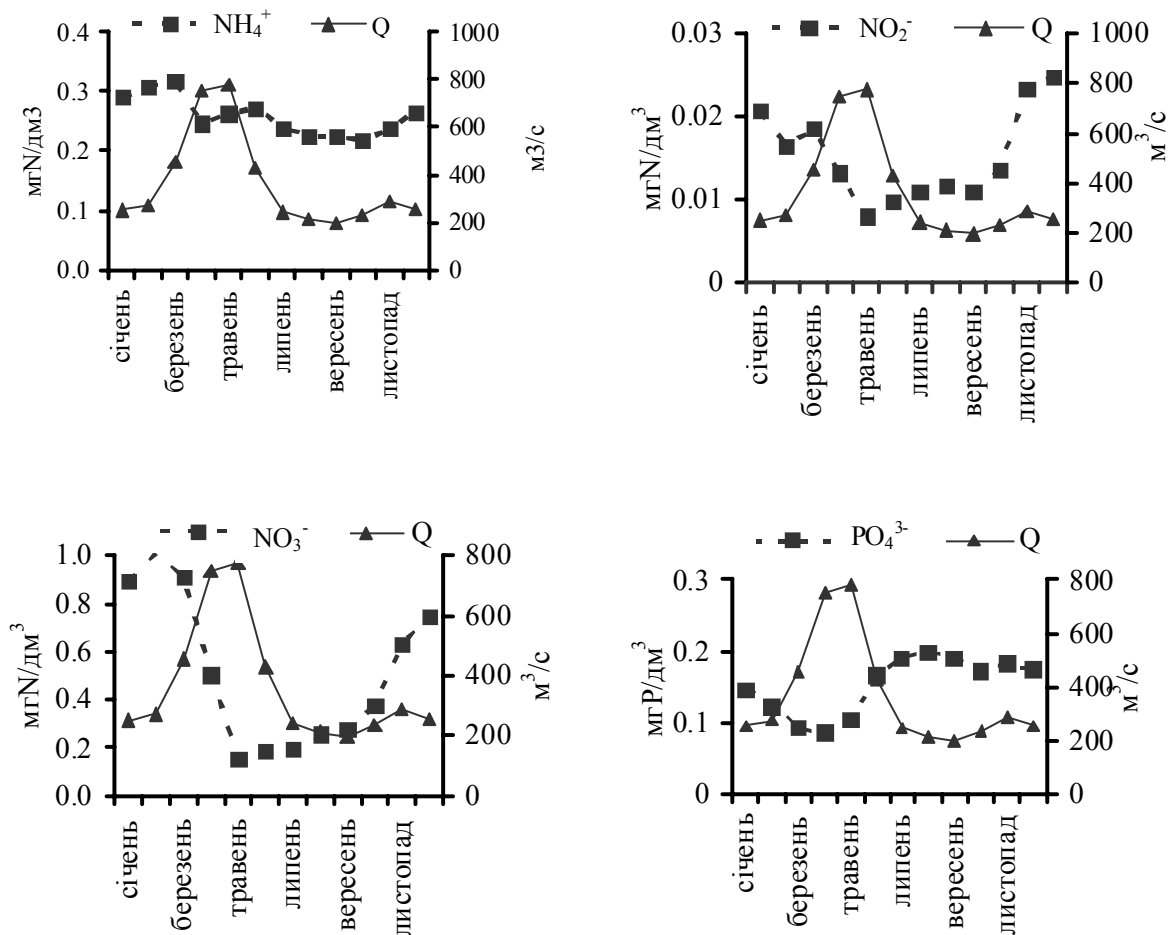


Рис. 10. Середня багаторічна (1991–2004 рр.) динаміка вмісту мінеральних форм азоту та фосфору у воді р. Десни

Видовий склад руслового фітопланктону р. Десни представлений > 500 таксонами, серед домінуючих видів переважають діатомові і хлорококкові водорості [29]. Зазвичай концентрації біогенних елементів змінюються обернено пропорційно до біомаси фітопланктону. Унаслідок надходження прижиттєвих та особливо постлетальних екзометаболітів водоростей у воду надходить велика кількість органічних речовин, які, поступово мінералізуючись, призводять до зростання у воді концентрацій мінеральних сполук азоту і фосфору. Максимальні концентрації останніх спостерігаються під час зимової межені, коли внаслідок зниження температури вповільнюються процеси їхньої асиміляції гідробіонтами.

Навесні з початком сніготанення концентрації досліджуваних сполук зменшуються. Серед різних форм азоту домінує його нітратна форма.

На відміну від азоту, високі концентрації фосфору спостерігались під час меженного періоду. Очевидно, це обумовлено надходженням великої кількості комунальних стічних вод на фоні мінімальних показників водного стоку. Щодоби від кожного мешканця в стічні води надходить 1,5-1,8 г фосфору, ефективність видалення якого із стічних вод складає 10-20 % [20]. За нашими розрахунками в Україні надходження фосфатних іонів від підприємств житлово-комунальної сфери досягає 92 %.

Наявність сполук фосфору в стічних водах пов'язується з синтетичними миючими засобами, у складі яких для пом'якшення твердості води та збільшення мийної здатності порошків міститься триполіфосфат натрію ($Na_5P_3O_{10}$). Розвинені країни запровадили поглиблену очистку стічних вод від фосфору, проте цей захід потребує значних капіталовкладень. Згодом основну увагу було переключено на заходи з попередження зростання вмісту фосфору у воді, що знайшло своє відображення в законодавчому обмеженні (повній забороні) країнами ЄС та США виробництва миючих засобів з фосфорними добавками.

Висновки

Розраховано стік біогенних елементів з водозбору р. Десни за період 1991-2004 рр. Серед біогенних елементів, що виносяться річкою, домінують сполуки кремнію (86 %), стік яких змінювався від 15,6 тис. т/рік до 93,0 тис. т/рік. Частка сполук азоту становила 12 %, а фосфатів виносяться найменше – 2 %. Стік азоту змінювався від 5,5 тис. т/рік до 12,1 тис. т/рік, стік фосфору – від 0,76 тис. т/рік до 3,18 тис. т/рік.

Загальна динаміка змін стоку біогенних елементів відповідала коливанням водного стоку.

Для стоку кремнію, після його приведення до середньої багаторічної водності, спостерігалася тенденція до збільшення, що тісно пов'язано із зменшенням чисельності фітопланктону р. Десни, у складі якого домінують діатомові водорості.

Мінімальні показники стоку азоту та фосфору спостерігалися на початку 90-х рр. ХХ ст., коли відбувся різкий спад економічного

виробництва. У наступні роки винос N_{min} та P_{min} неухильно збільшувався через як точкові, так і дифузійні джерела забруднення. Найбільшим точковим забруднювачем у басейні Десни на території України є комунальне господарство «Чернігівводоканал».

Стік біогенних елементів з водозбору р. Десни порівняно з усім басейном Дніпра становить 8,7 % виносу NH_4^+ , 23,9 % виносу NO_2^- та 35,2 % виносу NO_3^- . Для фосфатів відповідна частка р. Десни досягає 24,8 %.

Винос N_{min} на 63 % забезпечується його нітратними формами, що спостерігається з початку 90-х років ХХ ст. У попередні періоди в стоці азоту переважала амонійна форма. Це пов'язано з трикратним зменшенням концентрації іонів амонію в атмосферних опадах внаслідок зменшення викидів парникових газів у атмосферу.

Внутрірічний розподіл стоку біогенних елементів носить нерівномірний характер. Основна частина (40-53%) сполук Si , N_{min} та P_{min} виноситься водами р. Десни під час весняного водопілля. Мінімальні показники стоку біогенних елементів спостерігаються в літньо-осінню межень, коли відзначається активне споживання поживних елементів гідробіонтами.

Концентрації азотних сполук та фосфору зазнають значної мінливості. Максимальні значення концентрацій азоту спостерігаються в період зимової межені завдяки мінералізації відмерлих органічних решток, сполук фосфору – у літньо-осінній період. Під час вегетаційного періоду гідробіонтів концентрації біогенних елементів знижуються до мінімальних значень.

Залежність стоку біогенних елементів від водності річки та переважне надходження азоту у формі легкокорозчинних нітратних солей свідчать про формування стоку N_{min} переважно від дифузійних джерел. Для фосфору важливим джерелом забруднення є також стічні комунально-побутові води.

* *

1. *Алексин О.А., Бражникова Л.В.* Сток растворенных веществ с территории СССР. – М. : Наука, 1964. – 144 с.
2. *Алмазов А.М., Денисова А.И., Майстренко Ю.Г.* [и др.] Гидрохимия Днепра, его водохранилищ и притоков. – К.: Наук. думка, 1967. – 316 с.
3. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СРСР. – М.: Высш. школа, 1988. – 328 с.

4. Державна екологічна інспекція у Сумській області [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: www.dei.sumy.ua, вільний. – Загол. з екрану.
5. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Чернігівській області за 2005 р. – Чернігів. – Б. в., 2006. – 59 с.
6. *Закревский Д.В., Пелешенко В.И., Хильчевский В.К.* Сток химических компонентов рек Украинской ССР // Водн. ресурсы. – 1988. – Т. 15, № 6. – С. 63-73.
7. *Клебанов Д.О., Осадча Н.М., Осадчий В.И.* Оцінка виносу хімічних елементів водами Дунаю у сучасний період // Наук. пр. УкрНДГМІ. – 2003. – Вип. 251. – С. 119-134.
8. *Мальцева А.В., Тарасов М.Н., Смирнов М.П., Крючков И.А.* Сток органических веществ с территории СССР // Гидрохим. матер. – 1987. – Т. 102. – С. 102-112.
9. *Мирон І. В.* Використання та якість води річки Десни в межах Чернігівської області // Наук. пр. УкрНДГМІ. – 2003. – Вип. 251. – С. 150-155.
10. *Нахшина Е. П.* Ионный и биогенный сток рек бассейна Верхнего Днепра // Гидрохим. матер. – 1968. – Т. 48. – С. 14-22.
11. *Осадча Н.М., Осадчий В.И.* Особливості формування хімічного складу поверхневих вод України у 2000 р. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: Ніка-Центр, 2001. – Т. II. – С. 379-389.
12. *Осадча Н.М., Осадчий В.И.* Стік розчинених гумусових речовин з басейну Прип'яті: розрахунок, чинники, річний розподіл // Укр. географ. журн. – 2002. – № 1. – С. 51-57.
13. *Осадчий В.И., Осадча Н.М., Мостова Н.М.* Вплив урбанізованих територій на формування хімічного складу поверхневих вод басейну Дніпра // Наук. пр. УкрНДГМІ. – 2002. – Вип. 250. – С. 242-261.
14. *Пелешенко В. И.* Оценка взаимосвязи химического состава различных типов природных вод (на примере равнинной части Украины). – К.: Вища школа, 1975. – 212 с.
15. *Пелешенко В.И., Закревський Д.В., Хильчевський В.К. та ін.* Про точність розрахунків хімічного стоку // Вісник Київ. ун-ту. – Географія. – Вип. 25. – 1983. – С. 29-34.
16. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. – [2-е изд.]. – М.: Высш. школа, 1975. – 341 с.
17. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафтов. – М.: Высш. шк., 1966. – 400 с.
18. *Полынов Б.Б.* Географические работы. – М.: Географгиз, 1952. – 400 с.
19. *Полынов Б.Б.* Избранные тр. [под ред. И.В. Тюрина, А.А. Саукова]. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 751 с.

20. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України: Наказ №37 від 19.02. 2002 р. – <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0402-02>. – (Нормат. док. Держбуду України. Інстр.).
21. *Притула Л.М.* Характеристика середньорічного іонного стоку річки Десни // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: Ніка-Центр, 2010. – Т. II. – Вип. 19. – С. 147-154.
22. *Романенко В.Д., Афанасьев С.А., Васенко А.Г., Осадчий В.И., Андрейченко Ю.И., Набиванец Ю.Б.* Идентификация и оценка источников загрязнения водных объектов («горячих точек») в бассейне Днепра на территории Украины / под ред. А.А. Галяпы. – К.: Изд-во ПолиграфКонсалтинг, 2003. – 282 с.
23. *Романенко В.Д.* Основы гидроэкологии. – К.: Генеза, 2004. – 662 с.
24. *Смирнов А.В., Тарасов М.Н., Крючков И.А., Мельникова В.А., Лаки Г.И.* Антропогенная составляющая речного стока биогенных элементов с территории СССР в моря // Гидрохим. матер. – 1988. – Т. 103. – С. 17-37.
25. *Усов А.Е., С.А. Афанасьев С.А., Л.В. Гулейкова Л.В. и др.* Экологические риски, возникающие вследствие сброса загрязненных вод г. Чернигова в водотоки // Гидробиол. журн. – 2008. – Т. 44, №1. – С. 45-59.
26. *Хільчевський В.К.* Агродірохімія. – К.: Вид-во «Київ. ун-т», 1995. – 192 с.
27. *Хільчевський В.К.* Водовідведення і водопостачання. Гідроекологічні аспекти. – К.: Вид-во «Київ. ун-т», 1999. – 316 с.
28. *Цыцарин Г.В.* Особенности и расчет стока соединений азота и фосфора с поверхностными водами // Гидрохим. матер. – 1977. – Т. 70. – С. 9-17.
29. *Щербак В.И., Майстрова Н.В.* Фитопланктон Каневского водохранилища, приустьевых областей основных притоков и его роль в формировании качества воды // Гидробиол. журн. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 16-26.

*Український науково-дослідний
гідрометеорологічний інститут, Київ*

Ю.А. Лузовицкая, Н.Н. Осадчая, В.И. Осадчий

Вынос биогенных элементов с водосбора реки Десны

На основании обработки данных ежедневных наблюдений в замыкающем створе р. Десны рассчитан вынос минеральных соединений кремния, азота и фосфора с территории ее бассейна за период 1991-2004 гг., а также показано динамику его изменений. Исследовано влияние водности реки на количественные показатели стока биогенных элементов и показано его внутригодовое распределение. Изучено изменение концентраций минеральных соединений азота и фосфора в воде р. Десны в различные сезоны года. Установлено наличие тенденции к увеличению величины стока исследованных элементов, приведенной к средней многолетней водности. Сделан вывод, что для Si это связано с уменьшением численности фитопланктона, а для азота и фосфора вызвано действием загрязняющих веществ, поступающих от точечных и диффузионных источников.

Ключевые слова: биогенные элементы, кремний, азот, фосфор, вынос, водный сток, Десна, точечные и диффузные источники загрязнения.

Yu.A. Luzovits'ka, N.M. Osadcha, V.I. Osadchyu

Nutrients flux from Desna river catchment area

The chemical discharge of silicon, nitrogen and phosphorus in the lowest point of the Desna river had been calculated by processing of daily data for years 1991-2004. The dynamics of its changes is shown. Water run-off influence on the values of nutrients flux is investigated and its season distribution is shown. Change of concentration of the mineral nitrogen and phosphorus associations during various seasons of year is studied in Desna waters. The Desna nutrients discharge, converted to long-term mean of run-off, tended to increase. For Si it is connected with reduction of a phytoplankton number and for nitrogen and phosphorus is caused by pollution from point and dispersed sources.

Keywords: nutrients, silicon, nitrogen, phosphorus, flux, run-off, Desna, point and dispersed sources.