

УДК 504.064.4:622.34

І. М. Подрезенко

к. геол.-мін. н.

Н. С. Остапенко

к. хім. н.

О. К. Тяпкін

д. геол. н.

С. В. Крючкова

В. А. Кириченко

Інститут проблем природокористування та екології Національної академії наук України

О. В. Джежулей

к. військ. н.

Н. А. Ярошенко

аспірант*

Житомирський національний агроекологічний університет

**ОСОБЛИВОСТІ ВРАХУВАННЯ БІОТИЧНОЇ СКЛАДОВОЇ ПРИ ФОРМУВАННІ
ІНТЕГРАЛЬНОЇ ОЦІНКИ СТАНУ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ В УМОВАХ
ТЕХНОГЕННОГО ВПЛИВУ**

Запропоновано та обґрунтовано застосування нового інтегрального показника – гідробіогеохімічного коефіцієнта (відношення перманганатної окислюваності до загальної лужності), який найбільш повно характеризує спільність взаємодії органічних

© І. М. Подрезенко, Н. С. Остапенко, О. К. Тяпкін, С. В. Крючкова,
В. А. Кириченко, О. В. Джежулей, Н. А. Ярошенко

*Науковий керівник – д. е. н. Т. В. Момот

та неорганічних компонентів водного середовища, а також умови формування карбонатної рівноваги в природних водах різної солоності. Наведено обґрунтування про те, що біотичні системи безпосередньо формують лужність природних вод та їх карбонатну рівновагу. Це надає можливість розширити знання про умови формування природних вод, а також про якість води, що використовується для питних, технічних цілей та в рибному господарстві.

Ключові слова: поверхневі води, евтрофікація, перманганатна окислюваність, загальний фосфор, гідробіогеохімічний коефіцієнт, інтегральна оцінка.

Постановка проблеми

Внаслідок зростаючого техногенного забруднення довкілля України першочергового значення набуває проблема забезпечення екологічно прийнятних умов існування суспільства в оточуючому середовищі. Особливо це стосується гідросфери в межах міських техноекосистем, зокрема, в басейні річки Дніпро. На території України більшість наявних гідросистем зазнало докорінних змін і лише лічені з них зберегли стан, близький до природного. Найбільша річка України – Дніпро, третя в Європі після Волги й Дунаю за площею водозбірного басейну (всього 504 тис. км²; у межах України – 286 тис. км²) та загальною довжиною 2201 км (в межах України – 981 км). Більше, ніж 30 млн. населення країни користується водними ресурсами Дніпра. Послідовне будівництво великих ГЕС на Дніпрі в середині минулого століття призвело до зарегулювання та критичного вилучення річкового стоку, евтрофікації, терміфікації та токсифікації водних екосистем України. Нині головна гідроартерія країни майже повністю зарегульована греблями шести гідроелектростанцій з утворенням каскаду водосховищ, що спричинило докорінні зміни основних гідродинамічних та гідравлічних зв'язків з першим водоносним горизонтом. Тільки на території Дніпропетровської області за результатами моніторингового картування процесів підтоплення у 2005 році було виявлено майже 23% підтоплених територій. Південь України покрито водопостачальними та іригаційними каналами, по яких вода з Дніпра перекачується на великі відстані в інші посушливі регіони. Окрім цього, практично повністю перетворено на каскад невеликих водосховищ Південний Буг, у двох місцях перекрыто Дністер, морська лагуна Сасик трансформована в іригаційне водосховище, малі річки в основному перетворені на системи ставків, більш, ніж 20 тисяч з них вже зникли або пересохли. У той же час територія України загроможжена потенційно небезпечними об'єктами та спорудами промислового та аграрного призначення, ряд її регіонів мають техногенно напружений чи навіть кризовий стан навколишнього середовища.

При розгляді цих аспектів постає актуальне питання щодо формування способів інтегральної оцінки стану водних екосистем, які найбільш повно будуть враховувати внесок органічних та неорганічних складових у забруднення даних екосистем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

За останні роки проведена значна кількість досліджень щодо змін екологічних параметрів річок України під впливом антропогенних факторів, у тому числі [2], а також обґрунтовані підходи до визначення антропогенного впливу на гідрохімічну складову водних екосистем [5, 7]. Проте, існуючі показники оцінки екологічного стану цих систем недостатньо повно враховували внесок органічних та неорганічних складових у їх забруднення.

Мета, завдання та методика досліджень

Метою представлених досліджень є пошук науково-обґрунтованого методу та нового інтегрального показника для оцінки екологічного стану-водних екосистем.

Завданням даних досліджень є аналіз негативного впливу аграрно-хімічного забруднення на поверхневі водойми і ґрунтові водотоки та його екологічна оцінка.

При дослідженні використовували наступні методи: проведення первинних хімічних аналізів, застосованих до отриманої бази відібраних проб води; системні дослідження на основі принципів синергії; аналітичні дослідження щодо пошуку інтегральної оцінки на основі побудованих структурно-графічних схем.

Результати досліджень

Орієнтовний багаторічний стік Дніпра становить 53 млрд м³. Формується стік в основному у верхній частині Дніпра (до Києва). Нижче Києва Дніпро має незначну проточність, яка складає менше 15% стоку всієї річки. Стік Дніпра відрізняється великою нерівномірністю як за роками (зміна об'єму річного стоку від 24 до 73 млрд м³), так і протягом року. Хімічний склад води у Дніпро також формується в основному на верхній ділянці ріки під впливом природних умов цього регіону та приток, які у нього впадають, більшою мірою Прип'яті та Десни, меншою – рік Березина і Сож. Частка впливу кожної з приток значно коливається по роках та залежить від водної рясності року. Водні маси Прип'яті та Десни відіграють важливу роль у визначенні концентрації у воді Дніпра азоту, фосфору, заліза та інших елементів. Наприклад, стік розчиненого заліза ріки на 2/3 формується за рахунок вод Прип'яті, мінерального азоту – за рахунок верхньої ділянки Дніпра та Прип'яті. Значно менший вплив у зв'язку з невеликими об'ємами води чинять на Дніпро інші його притоки, які впадають у ріку в її середній та низовій течії. В цілому, середньорічне надходження біогенних та органічних речовин з водозбірної площі верхнього Дніпра, де формується 87% усього водного стоку ріки, характеризується достатньо великими обсягами, зокрема, такими цифрами: 26–51 тис. т мінерального та 26–34 тис. т органічного азоту; 1,8–2,4 тис. т мінерального та 1,6–3,4 тис. т органічного фосфору; 16–20 тис. т заліза; 87–202 тис. т кремнію; 360–430 тис. т

органічного вуглецю; 2–4 тис. т важких металів. Стік цих речовин з водозбірної площі зростає у багатоводні та знижується у маловодні роки. Зростання антропогенного впливу агрохімічної діяльності в басейні Дніпра на формування гідрохімічного складу його води дуже показово відтворюють цифри надходження у воду біогенних речовин у початковий період дії каскаду Дніпровських водосховищ: якщо у 1962 р. з водозбірної площі в каскад водосховищ потрапило 21,7 тис. т азоту, то в 1972 р. – 201,8 тис. т. Тобто з 1 га зрошуваних земель щорічно виносилося зі стоками до 1,5 кг азоту й до 0,5 кг фосфору. [1].

Величина мінералізації дніпровської води коливалася (за природних умов) у значних межах та залежала від ділянки ріки, обсягу стоку, водності та сезону року. Мінімальними величинами мінералізації, жорсткості води і складу різних іонів характеризувалися води Дніпра у період весняної повені за рахунок розбавлення поталими водами. Домінуючими іонами сольового складу води Дніпра по усій його довжині та у всі пори року були гідрокарбонат HCO_3^- (42–45%) та Ca^{+2} (30–35%). За величиною мінералізації та іонним складом дніпровська вода за прийнятою на той час класифікацією відносилася до гідрокарбонатного класу групи кальцію (гідрокарбонатно-кальцієва другого типу).

Незважаючи на вже багаторічну історію створення водосховищ, водний режим, баланс і вплив їх на навколишнє середовище вивчені усе ще недостатньо. У зв'язку з цим був проведений аналіз стану ресурсного забезпечення з урахуванням вимог екозбалансованого функціонування міських техноекосистем. Зокрема, для цього з Дніпровського водосховища здійснювався відбір проб води, на яку впливають міські промислово-комунальні стоки Дніпропетровська. Після відбору проби води відразу ж направлялися в вимірювальну хіміко-аналітичну лабораторію Інституту проблем природокористування та екології Національної академії наук України (ІППЕ НАНУ), де здійснювалося визначення основних забруднюючих компонентів.

Проби води (усього їх було більше 100) відбиралися протягом року з 12.03.2013 р. по 12.03.2014 р. двічі на місяць у трьох-чотирьох місцях. У результаті досліджень хімічна лабораторія визначила ряд показників: колір, запах, каламутність, водневий показник, загальна РН, лужність, бікарбонати, сухий залишок, жорсткість, кальцій, магній, натрій і калій, нітрати, біхроматна та перманганатна окислюваність, нітрити, амоній, загальний фосфор [2].

Цифри 1 і 2 на координатній шкалі відповідають відбору проб води в березні 2013 р., наступні пари цифр – відповідно датам, від квітня 2013 р. до березня 2014 р. На рис. 1–3 чітко простежуються *зворотні* закономірності в розподілі протягом року бікарбонатів й загальної лужності стосовно перманганатної окислюваності. Таке положення свідчить про загальний зв'язок протилежних процесів.

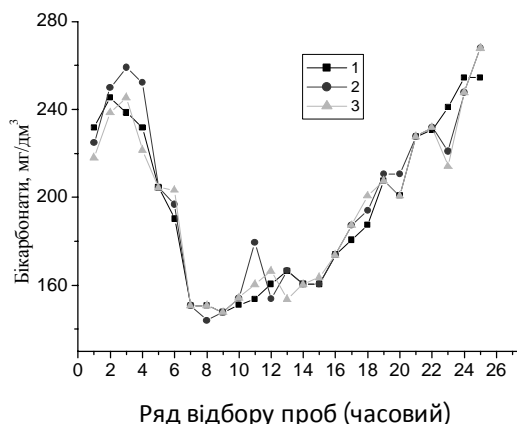


Рис. 1. Динаміка змін бікарбонатів у р. Дніпро: 1, 2, 3 – місця відбору проб, відповідно у районах: Кайдацького мосту, Монастирського острова й Південного мосту (м. Дніпропетровськ)

Причому, зміна перерахованих вище показників не пов'язана з рН води. Якщо в природній воді присутні сильні катіоногенні елементи (Na^+ , K^+) і аніони слабких кислот (HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- та ін.), то відбувається гідроліз цих аніонів, що супроводжується розкладанням води й зв'язуванням іона H^+ у слабо дисоціюючу сполуку. У результаті активність іона OH^- стає більшою, ніж активність H^+ .

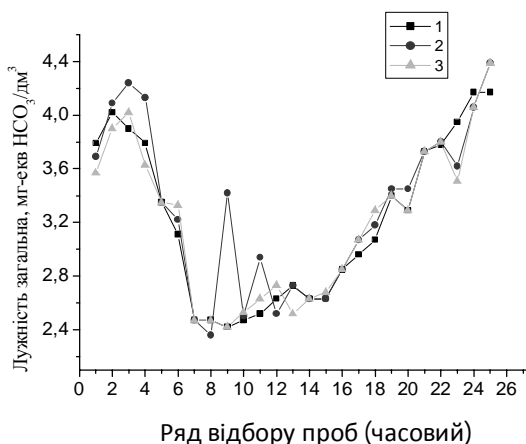


Рис. 2. Динаміка змін загальної лужності в р. Дніпро: 1, 2, 3 – місця відбору проб, відповідно у районах: Кайдацького мосту, Монастирського острова й Південного мосту (м. Дніпропетровськ)

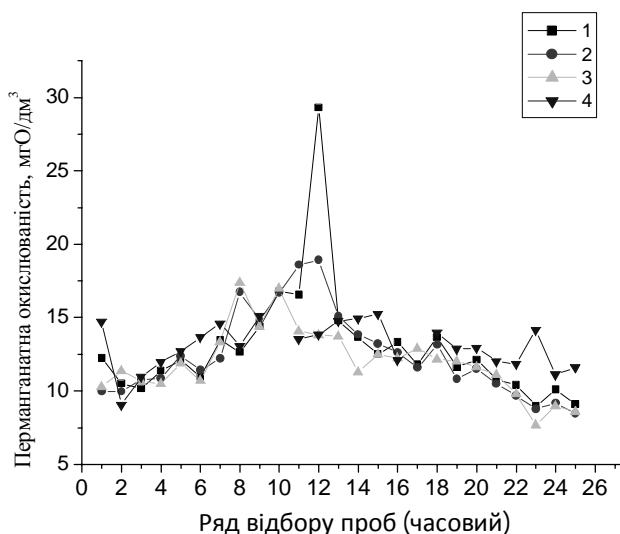


Рис. 3. Динаміка змін перманганатної окислюваності води в р. Дніпро: 1, 2, 3, 4 – місця відбору проб, відповідно у районах: Кайдацького мосту, Монастирського острова, Південного мосту та гирла р. Самара (м. Дніпропетровськ)

Оскільки у природних водах серед аніонів слабких кислот переважає іон HCO_3^- , то припускається, що лужність природних вод створюється в основному гідролізом карбонатних іонів [3]. З іншого боку, за високої інтенсивності процесів фотосинтезу в літній період, коли утилізується CO_2 , не тільки розчинений у воді, але й зв'язаний іншими сполуками, карбонатна рівновага зміщується у бік розкладання гідрокарбонатів з утворенням карбонатів і вільного CO_2 . Останній утилізується водними рослинами в процесі фотосинтезу, а карбонати вступають у реакцію з кальцієм і магнієм, утворюючи важкорозчинні солі CaCO_3 і MgCO_3 , які випадають в осад. Узимку, при ослабленні фотосинтезу, відбувається зворотний процес розчинення карбонату кальцію [4]. У більшості внутрішніх водойм іон HCO_3^- є основним компонентом сольового складу води. Вміст його в річкових водах може коливатися від 50 до 500 мг/дм³. Джерелом HCO_3^- у воді є, головним чином, карбонатні породи. Розчиняючись у воді, карбонатні породи, що містять CO_2 , збагачують воду іонами Ca^{+2} і HCO_3^- . Слід зазначити, що основним джерелом кальцію для безхребетних є кальцій води, оскільки ці організми можуть його утилізувати безпосередньо з водного середовища. Встановлено, що протягом 74 днів звичайний прудовик може утилізувати з води до 80% кальцію. Інтенсивність використання кальцію

залежить як від його вмісту у воді, так і від її загальної мінералізації. У м'якій воді ці молюски отримують із води лише 30%, а з їжею – 70% кальцію, що надходить в організм. У збагаченій кальцієм воді ці джерела відіграють однакову роль. Карбонати кальцію практично не засвоюються водними рослинами й тваринами. Однак у процесі фотосинтезу водні рослини можуть істотно впливати на карбонатно-кальцієву рівновагу водоїм, сприяючи тим самим випадінню карбонату кальцію в осад. У період інтенсивного фотосинтезу, у сонячні літні дні можна спостерігати, як на листях елодеї, рдясту блискучого та інших водних рослин осідає у вигляді кристаликів карбонат кальцію. Так, очерет звичайний з повітряно-сухою фітомасою 40 т/га утилізує до 200 кг/га кальцію, а в заростях елодеї протягом 10 год світлової частини доби випадає в осад до 2 кг сполуки кальцію на 100 кг сухої маси.

Отже, з вищесказаного випливає, що на вміст у воді іонів Ca^{+2} і HCO_3^- величезний вплив чинить фотосинтез водних рослин, процес якого можна охарактеризувати кількістю кисню, який ними виділяється. Серед екологічних факторів, що спричиняють виникнення цвітіння води в Дніпровських водосховищах, найбільш вагомими є: зниження водообміну й проточності води, поява застійних зон, досить висока (до 26–28⁰С) температура води протягом травня – вересня, нагромадження біогенних елементів і органічних речовин, наявність необхідних для протікання фотосинтезу макро- і мікроелементів. Основний реципієнт, що спричинює цвітіння води в Дніпровських водосховищах це синьо-зелені водорості. У процесі життєдіяльності водорості виділяють у воду органічні кислоти, амінокислоти, пептиди, полісахариди, ефірні масла, карбонільні сполуки, ендотоксини та інші біологічно активні речовини. При розкладанні водоростей у воду надходять феноли, маркаптани, аліфатичні кислоти та деякі інші сполуки, що роблять цю воду непридатною для споживання людиною та отруйною для гідробіонтів. Оскільки окислюваність, що обчислена методом перманганометрії, визначає суму органічних сполук у воді, то показник перманганатної окислюваності буде відбивати режим органічної речовини в природних водах. Дійсно, незважаючи на різну мінералізацію в Дніпровському водосховищі (200–370 мг/дм³, у середньому 263 мг/дм³) та гирлі р. Самара (1600–2440 мг/дм³, у середньому 1892 мг/дм³), показник перманганатної окислюваності в точності збігається в усіх місцях відбору проб – координатні точки 1, 2, 3 і 4 (рис. 3). Аналогічно поводиться і показник загальної лужності (рис. 2). Оскільки показники сухого залишку, бікарбонатів, С (бікарбонатів) і лужності та показники, що мають зворотну спрямованість значень (біхроманатної окислюваності, перманганатної окислюваності та каламутності) взаємозалежні між собою й спільно відбивають загальність біогідрогеохімічного режиму води протягом року, то окремо кожний із перерахованих вище показників не може достатньо повно охарактеризувати цю спільність процесу. Через те, що найбільш інформативними є показники

перманганатної окислюваності (відбиває біологічну частину цього процесу) та загальної лужності (відбиває неорганічну частину загального процесу), то для більш повного врахування спільності цієї взаємодії органічних і неорганічних компонентів водного середовища нами пропонується показник відношення перманганатної окислюваності до загальної лужності (рис. 4). Відзначимо також і те, що спільна дія показників перманганатної окислюваності і загальної лужності, які характеризують стан природних вод, визначила зменшення сухого залишку в літній період у воді за рахунок випадіння карбонатів в осад та їх утилізації водними організмами.

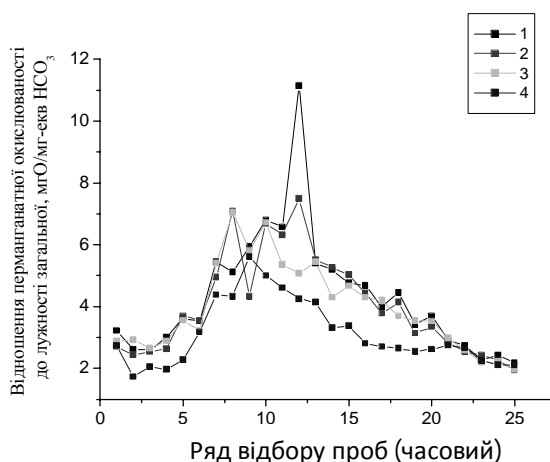


Рис. 4. Відношення перманганатної окислюваності ($\text{мг О} / \text{дм}^3$) до загальної лужності ($\text{мг-екв НСО}_3 / \text{дм}^3$) води в р. Дніпро: 1, 2, 3, 4 – місця відбору проб відповідно у районах: Кайдацького мосту, Монастирського острова, Південного мосту та гирла р. Самара (м. Дніпропетровськ)

Дане відношення перманганатної окислюваності до загальної лужності нами названо *гідробіогеохімічним коефіцієнтом ($K_{ГБ}$)*. Вище було показано, що, незважаючи на різну солоність у р. Дніпро й р. Самара, значення $K_{ГБ}$ визначається *спільним впливом органічних і неорганічних компонентів водного середовища*. Тобто, запропонований нами показник відбиває змінювання загальної лужності води залежно від наявності органічних компонентів у водоймі [5]. Отже, виходячи з теоретичних побудов, там, де вміст органічних речовин у воді буде мінімальним, значення цього коефіцієнта також повинне бути мінімальним. Мінімальним значенням органічних сполук характеризуються підземні води.

Відзначимо також контролюючий вплив температури й тривалості сонячного дня на розвиток водної рослинності, що власне й визначило знижені значення

гідробіогеохімічного коефіцієнта в місцях відбору проб: обвідного каналу та річки Мокра Сура. Привертає увагу й те, що в районі відбору проб води в обвідному каналі поблизу маслозаводу, де уздовж берега й на дні каналу лежало зерно і стояв запах гнилі, показник біхроматної окислюваності склав значення 26,47 мгО/дм³, що, майже в 2 рази більше нормативного значення для поверхневих вод. Достатньо показові й результати аналізу води у водопроводі та при проходженні її через фільтр. Оскільки якість питної води у водопроводі нормована, то можна попередньо сказати, що по запропонованому новому показнику для питної води значення $K_{ГБ}$ повинні перебувати поблизу 1,52 мг О/мг^{-екв} HCO_3^- . Після проходження води через фільтр, що має ультрафіолетове очищення, дане значення $K_{ГБ}$ склало меншу цифру – 1,2 мг О/мг^{-екв} HCO_3^- . Дані розрахунки доказують, що показник $K_{ГБ}$ можна застосовувати для тестування фільтрів, тому що гідробіогеохімічний коефіцієнт на 21% зменшує співвідношення між органічною й неорганічною складовими при визначенні карбонатної сформованої рівноваги.

Карбонатна система являє собою систему рівноваг, найскладнішу в природних водах. Загальний вміст її компонентів виявляється у вигляді їхньої суми:

$$\Sigma \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}], \text{ моль/л.}$$

Крім вугільної кислоти та її похідних, з карбонатною системою зв'язані іони водню й кальцію. У цілому карбонатна система природних вод є складною рівновагою, що включає в себе ряд рівноваг: адсорбційно-гідратаційну рівновагу розчину з газовою фазою; багатоступінчасту дисоціацію в розчині; гетерогенну рівновагу розчину із твердою фазою [6]. Тобто, попередніми авторами у даному контексті при вивченні карбонатної рівноваги не враховувалася рівновага з органічною складовою природних вод, а тільки враховувалася неорганічна її складова.

Висновки та перспективи подальших досліджень

1. Вперше теоретично доведено, що біота безпосередньо формує лужність природних вод та їх карбонатну рівновагу (карбонатна система представляє собою систему рівноваг, яка є найскладнішою в природних водах). Визначено зворотні закономірності в щорічному розподіленні сухого залишку, бікарбонатів, вуглецю та загальної лужності по відношенню до біхроматної окислюваності, перманганатної окислюваності та каламутності в природних водах, що дозволило встановити загальність процесу між органічною та неорганічною складовими природних вод, яка більш повно характеризує їх якість при вирішенні геоекологічних проблем техногенно порушених територій.

2. Ґрунтуючись на результатах проведених досліджень, як новий інтегральний показник для найбільш повного урахування спільності взаємодії органічних і неорганічних компонентів водного середовища вперше

запропоновано *гідробіогеохімічний коефіцієнт, який визначає відношення перманганатної окислюваності до загальної лужності ($K_{ГБ}$)*. Встановлено також, що гідробіогеохімічний коефіцієнт характеризує умови формування природних вод різної солоності. Це дає можливість використовувати даний показник і в умовах прибережного морського шельфу, де спостерігається інтенсивне біотичне продукування, яке безпосередньо формує лужність даних вод, і як наслідок, їхню карбонатну рівновагу. Крім того, запропонований новий показник *гідробіогеохімічний коефіцієнт ($K_{ГБ}$)* дає можливість розширити банк знань щодо умов формування природних вод, а також застосовувати його при визначенні якості води, яка використовується у комунально-побутовому водному господарстві, промисловості та риборозведенні.

Тому одним із перспективних завдань є визначення граничних значень даного показника при використанні води для різних цілей, у тому числі й границі безпеки та небезпеки для життєдіяльності водних організмів.

Література

1. *Маринич О. М.* Физическая география Украины / *О. М. Маринич, П. Г. Шищенко*. – М. : Знание, 2005 – 128 с.
2. *Ярошевич И. Н.* Техногенные изменения экологических параметров реки Днепр в пределах городской техносистемы / *И. Н. Ярошевич, И. Н. Подрезенко, Н. С. Остапенко* // Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр. – М. : ИПКОН РАН, – 2014. – С. 407–409.
3. *Коценко Е. Ф.* Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2000 році / *Е. Ф. Коценко*. – К. : Мінекоресурсів України, 2001. – 184 с.
4. Гидрогеология СССР. Влияние производственной деятельности человека на гидрогеологические и инженерно-геологические условия. – М. : Недра, 1973. – Вып. 4. – 278 с.
5. *Подрезенко И. Н.* Обоснование подходов к определению антропогенного влияния на гидрохимическую составляющую водных экосистем / *И. Н. Подрезенко, С. В. Крючкова, Н. С. Остапенко* // Проблемы природопользования, устойчивого развития и техногенной безопасности регионов : материалы VII междунар. науч.-практ. конф. – Днепропетровск : Монолит, 2013. – С. 218–221.
6. *Никаноров А. М.* Гидрохимия / *А. М. Никаноров*. – Л. : Гидрометиздат, 1989. – 351 с.
7. Повідомлення з Управління охорони, використання і відтворення водних біоресурсів та регулювання риболовства в Житомирській області від 24.10.2013 р. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: I-net: nbnews.com.ua/ru/news/103481/.
8. *Романенко В. Д.* Основы гидроэкологии / *В. Д. Романенко*. – К. : Генеза, 2004. – 664 с.