

DOI: <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2022.3.4>
УДК 556.114:546.56(282.247)

Жежеря Т.П., Жежеря В.А., Линник П.М.
Інститут гідробіології НАН України

МІГРАЦІЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ЯК ДОДАТКОВЕ ВНУТРІШНЄ НАВАНТАЖЕННЯ ПОЖИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ НА ВОДОЙМИ УРБАНІЗОВАНОЇ ТЕРИТОРІЇ

На прикладі озер системи Опечень досліджено сезонну і просторову динаміку вмісту біогенних речовин. Встановлено, що у водоймах урбанізованої території вміст біогенних речовин, окрім зовнішнього навантаження, суттєво залежить від їхнього надходження з донних відкладів за дефіциту кисню і відновлювальних умов. У період досліджень вміст розчиненого кисню і величина Eh-потенціалу знаходились у межах 0–16,2 мг/дм³ і -129÷295 мВ. Дефіцит розчиненого кисню (0–5,4 мг/дм³ і 0–44% насичення) і відновлювальні та перехідні окисно-відновлювальні умови (-129÷69 мВ) у воді придонного горизонту були характерними протягом року. Зростання концентрації розчиненого кисню (12,1–16,2 мг/дм³ і 107–175% насичення) відбувалось лише у поверхневому горизонті води протягом весняно-осіннього періоду. Концентрація амонійного азоту, нітрит- і нітрат-йонів змінювалась у межах 0–13,17, 0,006–0,186 і 0,016–0,142 мг N/дм³. Вміст неорганічного фосфору і розчинного силіцію досягав 0,010–3,121 мг P/дм³ і 0,03–6,4 мг/дм³. Концентрація амонійного азоту, неорганічного азоту в цілому, неорганічного фосфору і розчинного силіцію у придонній воді завжди була вищою, ніж у воді поверхневого горизонту. Це зумовлено формуванням дефіциту кисню і відновлювальних та проміжних окисно-відновлювальних умов, які сприяють збільшенню міграції біогенних речовин з донних відкладів. Відношення N:P зменшувалось від зими до осені в середньому від 7,2 до 2,6, що вказує на зростання у воді концентрації фосфору відносно азоту та формування умов для розвитку синьозелених водоростей. Сприятливі умови для надходження неорганічного азоту і фосфору з донних відкладів формуються за концентрації розчиненого кисню ≤ 4 мг/дм³ і величини Eh-потенціалу ≤ 100 мВ. Встановлено, що концентрація кисню і величина Eh-потенціалу впливають на вміст неорганічного азоту і фосфору, але взаємозв'язок між досліджуваними показниками нелінійного характеру. Стан кисневого режиму і величина Eh-потенціалу не впливають на вміст розчинного силіцію, а його концентрація залежить від сезонних особливостей розвитку діатомових водоростей.

Ключові слова: біогенні речовини, донні відклади, стан кисневого режиму, окисно-відновний (Eh) потенціал, озера системи Опечень.

Постановка та актуальність проблеми. Широке використання поверхневих вод у різних сферах людської діяльності неминує веде до помітного антропогенного навантаження на них. Найбільш уразливі до нього водні об'єкти з уповільненим водообміном – озера, водосховища, ставки, а особливо ті, що розташовані у межах великих міст. З поверхневим стоком до цих водойм надходять різноманітні неорганічні й органічні сполуки. Вони здатні змінювати як хімічний склад води і тим самим погіршувати її якість, а також зумовлювати зміни у стані екосистем, зокрема створювати нові, нетипові умови для розвитку і життєдіяльності гідробіонтів. Так, згідно прогнозу Організації Об'єднаних Націй, зростання загальної чисельності населення Світу до 9,7 млрд. чол., а також збільшення міського населення на 2,5 млрд. до 2050 р. неминує призведе до подальшого забруднення поверхневих вод біогенними речовинами [1].

Біогенні речовини, до яких належать сполуки азоту, фосфору та силіцію, визначають інтенсивність розвитку гідробіонтів, трофічний статус, а також рівень забруднення водних об'єктів. Збільшення надходження сполук неорганічного азоту ($N_{\text{неорг}}$) і фосфору до поверхневих водойм і водотоків призводить до зростання рівня їхнього евтрофування [2, 3, 4]. У природних водних об'єктах евтрофування розвивається повільно понад декілька сотень років та пришвидшується в рази у водоймах, що зазнають антропогенного впливу. Проблема евтрофування особливо стосується водних об'єктів урбанізованих територій.

Воно призводить до зростання концентрації сполук азоту, фосфору та автохтонних органічних речовин, дефіциту розчиненого кисню, збільшення вмісту завислих речовин органічного походження, надмірного „цвітіння” води, зростання міграційної рухливості амонійного азоту й неорганічного фосфору з донних відкладів, формування анаеробних і сірководневих зон, задухи риби, непридатності водойм для рекреації [3, 5, 6].

Найпоширеніші сполуки азоту у поверхневих водах – це амонійний азот (NH_4^+), нітрит- (NO_2^-) і нітрат-йони (NO_3^-), а також азотовмісні органічні сполуки – амінокислоти, протеїни, аміни, амідри тощо [7]. У природному водному середовищі сполуки азоту зазнають трансформації внаслідок окисно-відновлювальних процесів, азотфіксації, амоніфікації, нітрифікації та денітрифікації [4, 8, 9].

Розчинний фосфор у водних об'єктах знаходиться у вигляді неорганічних сполук – ортофосфатів (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), пірофосфатів, поліфосфатів і фосфорної кислоти, а також входить до складу органічних речовин (нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, фосфоліпіди, фосфорильовані сахари тощо). За величин pH 7,0–8,5, найхарактерніших для поверхневих водних об'єктів, неорганічний фосфор ($\text{P}_{\text{неорг}}$) представлений йонами HPO_4^{2-} . У завислому стані фосфор знаходиться у вигляді фосфоровмісних мінеральних частинок, таких, зокрема, як оксигідроксиди Al(III) і Fe(III) та Ca^{2+} , а також у складі планктонних організмів, детриту тощо [9, 10].

Силіцій у поверхневих водних об'єктах може знаходитися у розчинній, колоїдній і завислій формах. Розчинна форма силіцію ($\text{Si}_{\text{розч}}$) – це переважно молекули ортосилікатної кислоти H_4SiO_4 і частково йони H_3SiO_4^- залежно від pH водного середовища. Завислу форму силіцію становлять силіційвмісні мінеральні частинки та планктонні організми – діатомові і золотисті водорості тощо [7, 9].

До поверхневих вод у межах урбанізованих територій неорганічні сполуки азоту й фосфору потрапляють переважно з комунальними і промисловими стічними водами, зі зливовими водами, за рахунок стоку чи інфільтрації зі станцій очищення стічних вод та будівельних майданчиків. Деяка частина цих біогенних речовин надходить за рахунок поверхневого та латерального стоку з водозбірної площі, з атмосферними опадами [4, 5, 11]. Надходження сполук силіцію до поверхневих водних об'єктів відбувається за рахунок вилуговування силіційвмісних мінералів, деструкції рослинних організмів, з підземними водами та атмосферними опадами, а також внаслідок використання миючих засобів на основі цеолітів та завдяки стічним водам підприємств з виробництва цементу, скла, силікатних фарб, видобутку та переробки силіційвмісних мінералів тощо [7, 12].

Всі ці джерела надходження біогенних речовин до поверхневих вод, як природні, так і антропогенні, складають зовнішнє навантаження на водні екосистеми і значною мірою впливають на рівень евтрофування водойм і водотоків. Однак не слід забувати про те, що значні їхні кількості сконцентровані у донних відкладах поверхневих водних об'єктів. Але їхнє захоронення в останніх не слід розглядати як незворотне. За певних умов донні відклади можуть бути важливим джерелом надходження біогенних речовин у водну товщу [13–18]. До таких відносяться дефіцит розчиненого кисню і формування анаеробних умов у придонному горизонті водойм, зміна pH і окисно-відновного потенціалу (Eh) водного середовища, температура води, мікробіологічна активність, тип і структура донних відкладів та особливості їхнього компонентного складу, зокрема наявність у ньому сполук Fe(III) , Al(III) , Ca(II) , органічних речовин тощо. Але це вже слід розглядати як внутрішнє навантаження поживними речовинами на водні екосистеми, і саме воно часто пришвидшує рівень евтрофування водних об'єктів. За різними оцінками [19–22], внутрішнє навантаження фосфором, який вивільняється з донних відкладів, в деяких озерах досягає 20–80 % від загального навантаження цим біоелементом.

У малих водоймах урбанізованих територій зі змінами клімату все частіше проявляються такі негативні явища як дефіцит розчиненого кисню і зниження pH та Eh у придонному горизонті води. Зазначені чинники істотним чином впливають на вивільнення біогенних речовин з донних відкладів, передусім, на ту їхню частину, яка чутлива до змін Eh води, що з ними контактує. Зокрема, це стосується оксигідроксидів Fe(III) і Mn(IV) . Відновлення останніх до Fe(II) і Mn(II) сприяє розчиненню оксигідроксидів та вивільненню фосфору з їхнього складу. За низьких показників Eh практично не відбувається окиснення амонійного азоту, у зв'язку з чим він домінує серед інших форм азоту. Одним словом,

відбувається накопичення біогенних речовин у порових розчинах з подальшим дифузним надходженням до водної товщі, а це істотним чином впливає на екологічний стан малих водойм в цілому та на хімічний склад води в них зокрема.

Метою наших досліджень було вивчення просторово-сезонних змін концентрації біогенних речовин у воді озер системи Опечень (м. Київ), встановлення впливу концентрації розчиненого кисню і Eh-потенціалу на вміст $N_{\text{неорг}}$ і співвідношення його різних форм, $P_{\text{неорг}}$ і $Si_{\text{розч}}$, а також дослідження динаміки концентрації зазначених біогенних елементів з глибиною під час формування прямої і зворотної стратифікації.

Матеріали і методи досліджень. Дослідженнями, що проводились протягом 2021 р., було охоплено озера системи Опечень (назви вказані з півночі на південь) – Мінське, Лугове, Пташине, Андріївське, Кирилівське та Йорданське (м. Київ, житловий масив Оболонь). Ці водойми утворилися у колишній заплаві р. Почайни в результаті робіт з наміву території вище згаданого житлового масиву. Озера характеризуються видовженою формою. Їхня довжина коливається від 175 до 1100 м, а довжина берегової лінії знаходиться у межах 0,4–2,7 км. Площа водної поверхні досліджуваних озер варіює від 9 до 192 тис. м², а об'єм, згідно орієнтовних розрахунків – 36–1320 тис. м³. Озера системи Опечень глибоководні, за винятком оз. Пташиного, де найбільша глибина не перевищує 5,0 м. У решти озер максимальна глибина коливається в межах від 11,0 до 15,6 м. [23]. У прибутковій частині їхнього водного балансу переважає схильний і ґрунтовий стік з площі водозбору 6000 га, а також стічні води промислових підприємств і зливних систем житлових масивів м. Києва – Нивок, Сирця, Виноградаря, Куренівки [24–26]. Так, сумарне надходження стічних і зливних вод досягає 13,2 млн. м³/рік, що у 1,5 рази перевищує об'єм цих озер.

Проби води відбирали в лютому (період зворотної температурної стратифікації), у кінці квітня (початок формування прямої температурної стратифікації), в червні (період стійкої прямої температурної стратифікації) та у вересні (до початку настання осінньої гомотермії) 2021 р. Відбір проб води здійснювали з поверхневого і придонного горизонтів, а також за вертикаллю через кожні 1–2 м, за допомогою модифікованого батометра-склянки [27]. Проби зберігали у поліпропіленових ємностях. Для вилучення завислих речовин використовували мембранну фільтрацію. Для цього проби води об'ємом 1,0–1,5 дм³ пропускали через нітроцелюлозний мембранний фільтр „Fioroni” (КНР) з діаметром пор 0,45 мкм під тиском (~2 атм), який створювався за допомогою установки УК 40–2М. Безпосередньо на місці відбору проб вимірювали температуру води, визначали показник рН та вміст розчиненого кисню за допомогою мультифункціонального приладу AZ-86031 (КНР). Величини Eh-потенціалу вимірювали за допомогою мультифункціонального приладу Ezodo 7200 (Тайвань).

Вміст неорганічних форм азоту і фосфору та розчинного силіцію у фільтратах природної води знаходили фотометричним методом. Концентрацію амонійної, нітритної та нітратної форм азоту визначали відповідно за методиками з використанням сегнетової солі та реактиву Несслера, реактиву Грісса та саліцилату натрію, неорганічного фосфору – молібдату амонію у сильноокислому середовищі (рН 0,80–0,95) за наявності аскорбінової кислоти як відновника, а силіцію – у вигляді синьої (відновленої) форми силіціймолібденової гетерополікислоти із використанням метол-сульфитної суміші [10].

Результати досліджень та їхнє обговорення. У воді озер системи Опечень вміст розчиненого кисню і величина Eh-потенціалу знаходились у широких межах – відповідно 0–16,2 мг/дм³ і -129÷295 мВ (рис.1). Слід зазначити, що у придонному горизонті води цих озер спостерігались перехідні окисно-відновлювальні та відновлювальні умови протягом усього досліджуваного періоду, що підтверджується низькими величинами Eh-потенціалу (-129÷69 мВ) та дефіцитом розчиненого кисню (0–5,4 мг/дм³ і 0–44% насичення). Взимку зазначені умови спостерігались не лише біля дна, а також в усій водній товщі озер (O_2 – 2,0–4,3 мг/дм³; Eh – -129÷66 мВ). Водночас, у поверхневому шарі води з весни до осені, навпаки, спостерігався достатній вміст кисню та перенасичення ним води (12,1–16,2 мг/дм³ і 107–175% насичення). Такі зміни окисно-відновлювальних умов безумовно позначились на просторовій і сезонній динаміці вмісту та форм знаходження неорганічного азоту і фосфору, про що йтиметься далі.

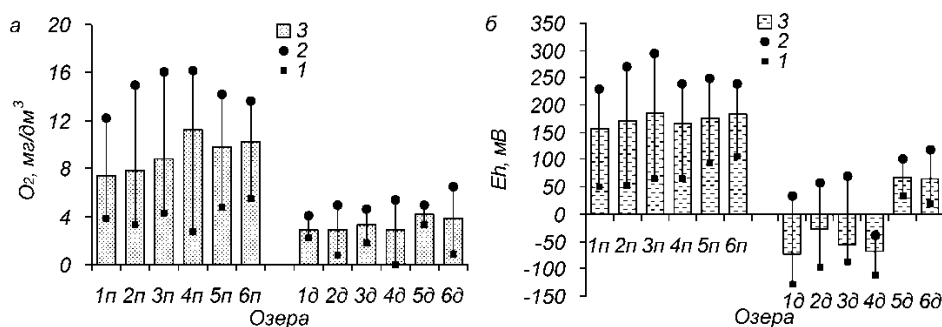


Рис. 1. Граничні (1, 2) і середні (3) величини вмісту розчиненого кисню (а) і Eh-потенціалу (б) у воді озер системи Опечень (2021 р.): Тут і на рис. 2 і 3: 1 – Мінське, 2 – Лугове, 3 – Пташине, 4 – Андріївське, 5 – Кирилівське, 6 – Йорданське; п і д – поверхневий і придонний горизонти

Вміст NH_4^+ у воді озер системи Опечень зазнає як сезонних змін, так і з глибиною. У період досліджень його концентрація у поверхневому горизонті води озер знаходилась у межах від 0 до $1,666 \text{ мг N/дм}^3$, досягаючи мінімальних величин влітку ($0,040\text{--}0,090 \text{ мг N/дм}^3$) і максимальних взимку ($0,706\text{--}1,666 \text{ мг N/дм}^3$) (рис. 2). Концентрація NH_4^+ у придонному горизонті води коливалась у ширшому інтервалі ($0,207\text{--}13,17 \text{ мг N/дм}^3$) і досягала максимальних величин восени, перед початком осінньої гомотермії (див. рис. 2). Взимку вона становила $0,762\text{--}3,231 \text{ мг N/дм}^3$ і була найнижчою порівняно з іншими сезонами. Отже, концентрація амонійного азоту у поверхневому горизонті води завжди була меншою, ніж біля дна. Якщо взимку, під час зворотної температурної стратифікації ця різниця становила лише 1,1–2,2 рази, то під час прямої температурної і кисневої стратифікації вона вже становила 2–184 рази навесні, 31–78 рази влітку і 4–22 рази восени. Зниження концентрації NH_4^+ у поверхневому горизонті води зумовлене його асиміляцією вищою водною рослинністю і фітопланктоном. Водночас, зростання вмісту NH_4^+ поблизу дна відбувається внаслідок його надходження з донних відкладів під час формування дефіциту розчиненого кисню і порушення конвективного перемішування води, що знаходиться нижче термокліну.

Концентрація NO_2^- в озерах Опечень протягом досліджуваного періоду знаходилась у межах $0,006\text{--}0,186 \text{ мг N/дм}^3$ (див. рис. 2). Найвищі концентрації цієї форми азоту характерні для 2–5-го озер взимку та влітку. У більшості випадків їхня концентрація перевищувала $0,020 \text{ мг N/дм}^3$, що відповідає граничнодопустимій концентрації для водойм рибогосподарського призначення [28].

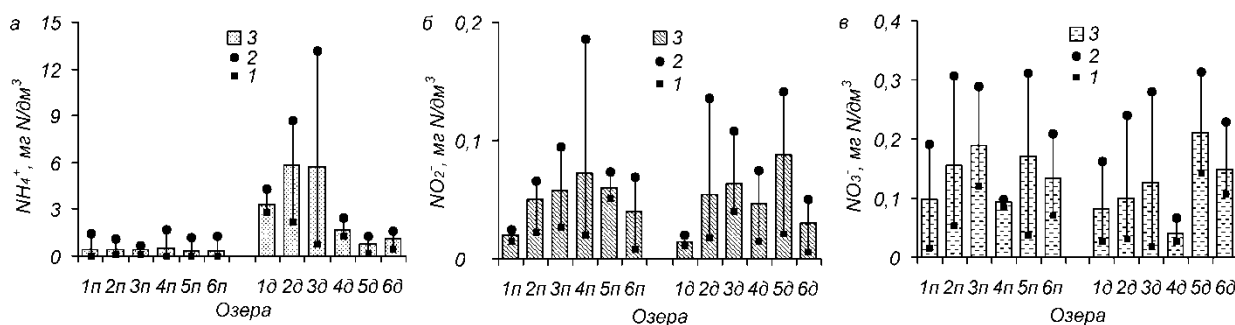


Рис. 2. Граничні (1, 2) і середні (3) величини концентрації амонійного азоту (а), нітрит-йонів (б) і нітрат-йонів (в) у воді озер системи Опечень (2021 р.)

Вміст NO_3^- коливався у межах $0,016\text{--}0,314 \text{ мг N/дм}^3$ (див. рис. 2). Мінімальні концентрації $0,016\text{--}0,142 \text{ мг N/дм}^3$ припадають на літню пору року, що зумовлено споживанням цієї форми азоту рослинними організмами. Зазвичай, концентрація NO_3^- -йонів у воді поблизу дна була нижчою, ніж у поверхневому горизонті. Це зумовлено дефіцитом розчиненого кисню, внаслідок чого нітрат-йони відновлюються до нітрит-йонів і амонійного азоту як хімічним шляхом, так і за участю денітрифікуючих бактерій.

Встановлено, що серед досліджуваних озер системи Опечень найбільша частка NO_2^- і NO_3^- -іонів у придонному шарі води була характерною для озер Кирилівського і Йорданського, що зумовлено кращим кисневим режимом в них, оскільки процеси нітрифікації відбуваються вже за концентрації кисню, що перевищує 2 мг/дм^3 , а денітрифікації, навпаки, нижче $\sim 1,5 \text{ мг/дм}^3$ [29].

Концентрація $N_{\text{неорг}}$ в цілому також зазнавала як сезонних змін, так і з глибиною, як і у випадку з амонійним азотом. Максимальний його вміст у воді поверхневого горизонту взимку становив $1,088\text{--}1,936 \text{ мг N/дм}^3$, а в інші пори року – $0,103\text{--}0,864 \text{ мг N/дм}^3$ (рис. 3).

У придонному горизонті води максимальна концентрація $N_{\text{неорг}}$, навпаки, була у весняно-осінній період. Вміст $P_{\text{неорг}}$ у воді озер системи Опечень у період досліджень знаходився у межах $0,010\text{--}3,121 \text{ мг P/дм}^3$ (див. рис. 3). Якщо взимку його концентрація у поверхневому і придонному горизонтах води була майже однаковою, то під час формування прямої температурної стратифікації спостерігалось істотне її зниження у поверхневому шарі води за рахунок споживання біотою. Водночас, поблизу дна, навпаки, спостерігається істотне зростання його вмісту за рахунок надходження з донних відкладів до води за умови дефіциту розчиненого кисню. Серед озер системи Опечень найбільш забрудненими неорганічним азотом і фосфором виявились озера Мінське, Лугове і Пташине (див. рис. 3).

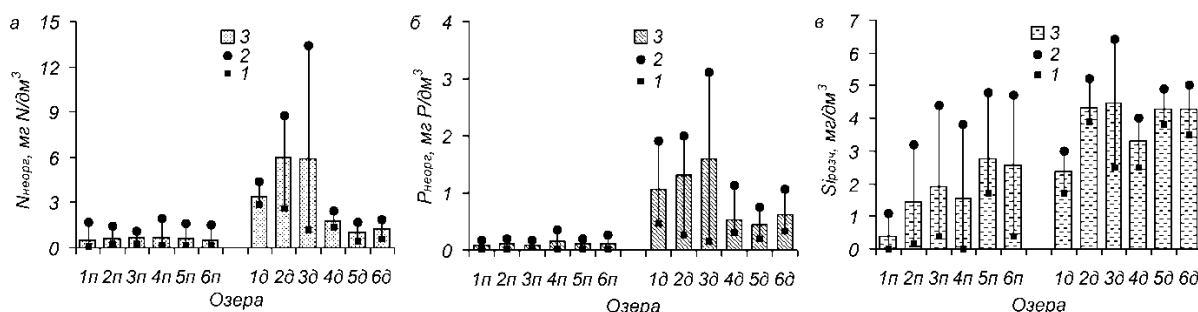


Рис. 3. Граничні (1, 2) і середні (3) величини концентрації неорганічного азоту (а), неорганічного фосфору (б) і розчинного силіцію (в) у воді озер системи Опечень (2021 р.).

Зміна концентрації неорганічного азоту і фосфору вплинула на відношення N:P у воді озер системи Опечень, яке протягом періоду досліджень змінювалось від 0,6 до 19,0. У середньому відношення N:P зменшувалось від зими до осені у межах $7,2\text{--}2,6$, що вказує на зростання у воді концентрації фосфору відносно азоту та формування сприятливих умов для розвитку синьозелених водоростей.

Концентрація $Si_{\text{розч}}$ у воді озер системи Опечень коливалась від $0,03$ до $6,4 \text{ мг/дм}^3$ (див. рис. 3). Як і у випадку з $P_{\text{неорг}}$, найбільша різниця між вмістом $Si_{\text{розч}}$ у поверхневому і придонному горизонтах характерна для періоду формування прямої температурної стратифікації. Найнижчі концентрації $Si_{\text{розч}}$ було виявлено навесні у поверхневому горизонті води озер Мінського та Андріївського. Максимальний вміст $Si_{\text{розч}}$ спостерігався у воді придонного горизонту восени і взимку. Такі сезонні коливання $Si_{\text{розч}}$ зумовлені його особливостями як важливого хімічного елемента для розвитку і життєдіяльності фітопланктону, зокрема діатомових водоростей [30].

Отже, взимку слід очікувати більш рівномірного розподілу вмісту біогенних речовин з глибиною. Під час формування прямої температурної стратифікації (весняно-осінній період) спостерігається зниження їхньої концентрації у поверхневому горизонті води над термокліном і, навпаки, істотне зростання вмісту нижче термокліну, зокрема поблизу дна.

Для з'ясування впливу концентрації розчиненого кисню на співвідношення неорганічних форм азоту нами було проведено дослідження щодо наявності лінійного зв'язку між зазначеними показниками. Встановлено, що за рівня значущості $0,01$ коефіцієнт кореляції між концентрацією розчиненого кисню і відносним вмістом NH_4^+ , NO_2^- і NO_3^- -іонів становив відповідно $-0,88$, $0,08$ і $0,88$ у 2016 р. та $-0,79$, $0,60$ і $0,78$ у 2021 р (рис. 4). Відомо, що у водних об'єктах окиснення NH_4^+ до NO_2^- і NO_3^- -іонів відбувається

не лише хімічним шляхом, але й за участі нітрифікуючих бактерій. Окиснення NH_4^+ до NO_3^- -іонів у воді озер Опечень протягом 2016 р. відбувалось без суттєвого зростання частки NO_2^- -іонів (менше 4% $N_{\text{неорг}}$), а у 2021 р. їхня частка була значно вищою 20–50% $N_{\text{неорг}}$. Як видно з отриманих графіків, за концентрації розчиненого кисню $\leq 4 \text{ мг/дм}^3$ частка амонійного азоту становила $\geq 80\%$ $N_{\text{неорг}}$. За подальшого зростання вмісту кисню частка амонійного азоту знижується до 20–40%, а відносний вміст нітрат-іонів, навпаки, зростає до 60% $N_{\text{неорг}}$ (див. рис. 4). У зв'язку з цим, концентрація розчиненого кисню, напевно, також впливає на вміст неорганічного азоту. Встановлено, що між цими показниками існує взаємозв'язок, але він нелінійного характеру (рис. 5). У 2016 р. лінія тренду відповідала поліноміальній кривій, а у 2021 р. – експоненціальній кривій (див. рис. 5).

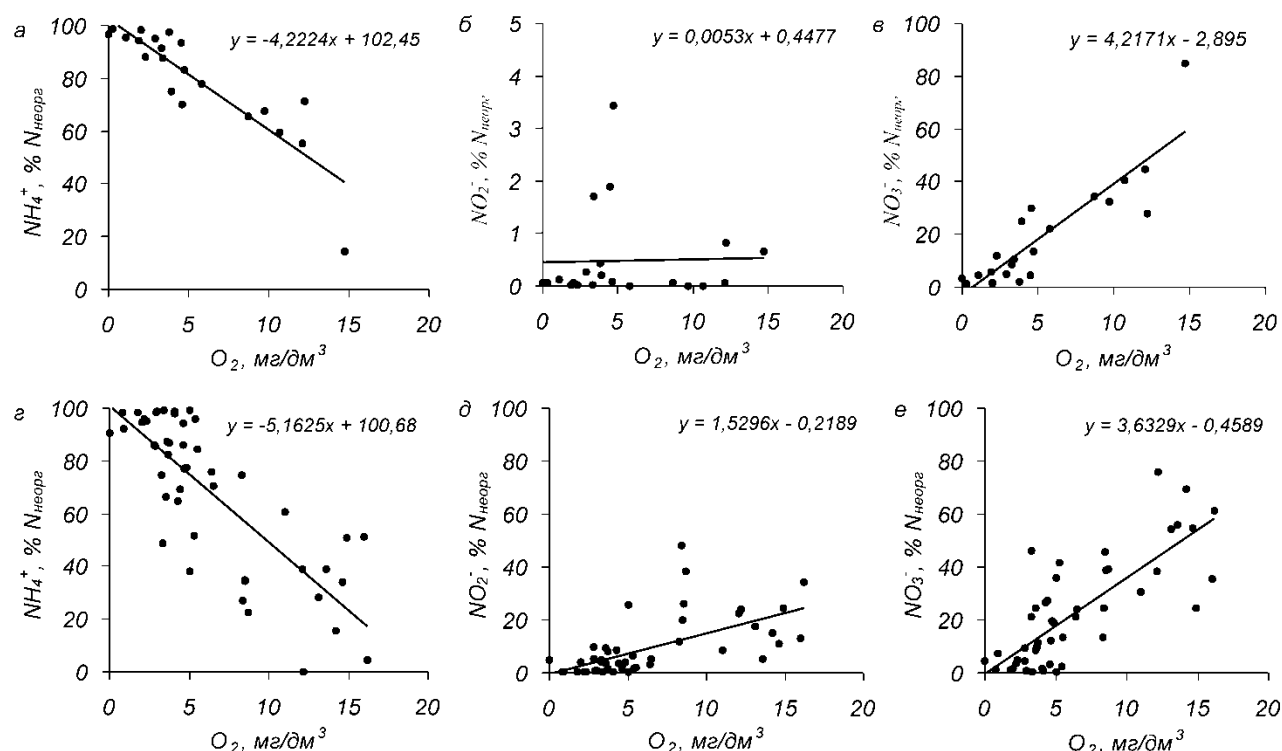


Рис. 4. Взаємозв'язок між концентрацією розчиненого кисню і часткою амонійного азоту (а, г), нітрит- (б, д) і нітрат-іонів (в, е) у воді озер системи Опечень протягом 2016 р. (а, б, в) і 2021 р. (г, д, е)

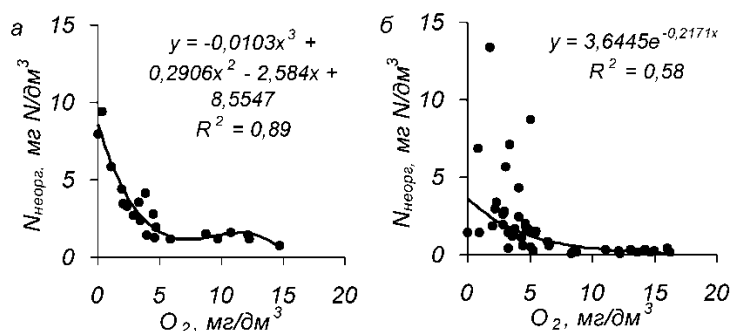


Рис. 5. Взаємозв'язок між концентрацією розчиненого кисню і вмістом неорганічного азоту у воді озер системи Опечень протягом весняно-літнього періоду 2016 р. (а) і протягом 2021 р. (б)

Величина апроксимації у першому і другому випадках становила 0,90 і 0,58. Згідно шкали Чеддока, ці величини вказують на наявність відповідно високої і відчутної сили зв'язку. Відсутність лінійного зв'язку між зазначеними показниками вказує, що на вміст

також впливають і інші чинники. Відомо, що у поверхневому шарі води зростання концентрації розчиненого кисню зумовлене фотосинтезом фітопланктону і вищої водної рослинності, а зниження вмісту неорганічного азоту – його асиміляцією останніми. Водночас, за дефіциту розчиненого кисню поблизу дна спостерігається зростання концентрації неорганічного азоту за рахунок надходження з донних відкладів. Отримані криві свідчать про те, що за концентрації розчиненого кисню ≤ 4 мг/дм³ істотно зростає не лише вміст неорганічного азоту, а й частка амонійного азоту (див. рис. 4, 5).

Встановлено, що кисневий режим також впливає на вміст $P_{\text{неорг}}$. Взаємозв'язок між цими показниками нелінійного характеру як і у випадку неорганічного азоту. Величина апроксимації лінії тренду у весняно-літній період 2015 р., 2016 р. і 2021 р. відповідно становила 0,69, 0,83 і 0,79. Згідно шкали Чеддока, ці величини вказують на наявність між досліджуваними показниками високої сили зв'язку (рис. 6). Отже, зниження вмісту розчиненого кисню нижче 4–5 мг/дм³ спонукає до істотного зростання концентрації $P_{\text{неорг}}$, що, в свою чергу, характерно для придонного горизонту води. Зниження концентрації $P_{\text{неорг}}$ у воді поверхневого горизонту зумовлене його асиміляцією рослинними організмами.

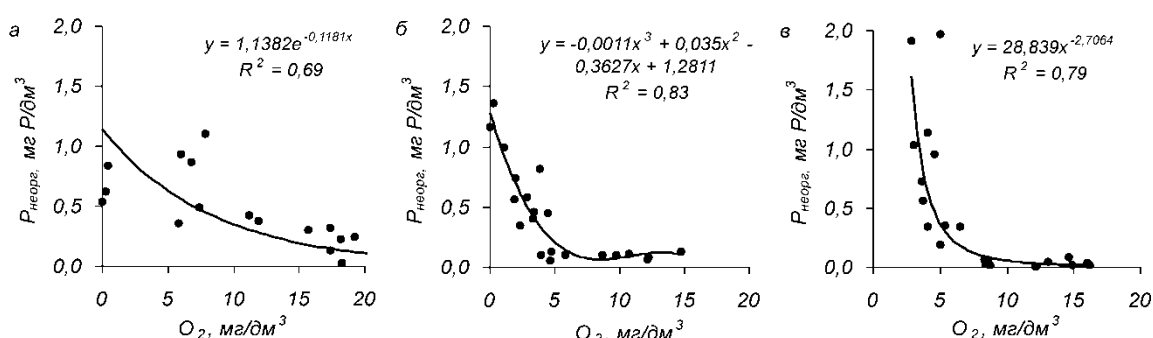


Рис. 6. Взаємозв'язок між концентрацією розчиненого кисню і вмістом неорганічного фосфору у воді озер системи Опечень протягом весняно-літнього періоду 2015 р. (а), 2016 р. (б) і 2021 р. (в)

У випадку з $Si_{\text{розч}}$ нами було виявлено лінійний зв'язок між концентрацією розчиненого кисню і його вмістом. Однак, коефіцієнт кореляції за рівня значущості 0,01 становив лише -0,54 і -0,66 відповідно у 2015 р. і 2021 р., що свідчить про наявність середнього кореляційного зв'язку. Водночас, згідно раніше отриманих результатів досліджень, нами встановлено, що міграція $Si_{\text{розч}}$ з донних відкладів до водної товщі не залежить від умісту розчиненого кисню [31]. Натомість, концентрація $Si_{\text{розч}}$ у поверхневому горизонті води зазнавала змін під час вегетації діатомових водоростей [30, 32]. Тому отримана нами залежність зумовлена, насамперед, зростанням вмісту розчиненого кисню у воді за рахунок фотосинтезу, а зниження концентрації $Si_{\text{розч}}$ відбувається в результаті його асиміляції діатомовими водоростями.

До важливих показників гідрохімічного стану поверхневих водних об'єктів належить Eh-потенціал, який надає інформацію щодо домінування окиснювальних або відновлювальних умов у водному середовищі. Зазначені умови безпосередньо впливають на форми знаходження хімічних елементів зі змінним ступенем окиснення (у нашому випадку до них належить азот). Встановлено, що серед біогенних сполук Eh-потенціал впливає лише на вміст неорганічного азоту і фосфору, але цей взаємозв'язок нелінійного характеру. Величини апроксимації лінії тренду для $N_{\text{неорг}}$ і $P_{\text{неорг}}$ становили відповідно 0,61 і 0,64, що вказують на наявність між досліджуваними показниками відчутної сили зв'язку згідно шкали Чеддока (рис. 7). У випадку $P_{\text{неорг}}$, вплив Eh-потенціалу опосередковано зумовлений розчиненням оксигідроксидів феруму і мангану за відновлювальних умов, внаслідок чого фосфор вивільняється з їхнього складу. Натомість для $Si_{\text{розч}}$ величина апроксимації лінії тренду досягала лише 0,27, що свідчить про слабку силу зв'язку і відсутність впливу Eh-потенціалу як безпосередньо, так і опосередковано на вміст $Si_{\text{розч}}$ (див. рис. 7).

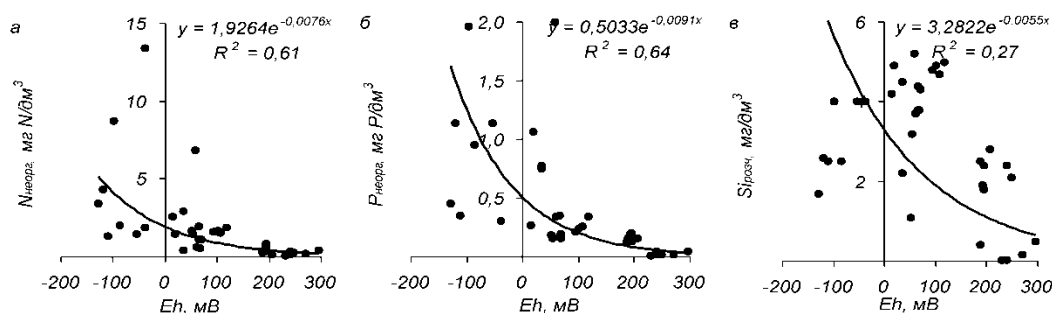


Рис. 7. Взаємозв'язок між Eh-потенціалом і вмістом неорганічного азоту (а), неорганічного фосфору (б) і розчинним силіцієм (в) у воді озер системи Опечень протягом 2021 р.

Висновки. Розташування поверхневих водних об'єктів у межах великих міст має низку негативних явищ, серед яких евтрофування посідає провідне місце. У м. Києві до таких водних об'єктів відносяться озера системи Опечень. Ці водойми приймають значну кількість стічних і зливових вод, з якими надходять, зокрема, і біогенні речовини. Для озер системи Опечень характерне поступове зниження концентрації $N_{\text{неорг}}$ і $P_{\text{неорг}}$ у воді вниз за течією від верхніх трьох озер до нижнього. Це свідчить про те, що каскадне розташування озер зумовлює поступове вилучення біогенних речовин, які надходять до них з водозбору як за рахунок асиміляції рослинними організмами, так і через їхню акумуляцію у складі донних відкладів. Саме тому за дефіциту розчиненого кисню і відновлювальних умов, які формуються, донні відклади в озерах Опечень стають джерелом вторинного забруднення води різноманітними хімічними речовинами. Встановлено, що вміст розчиненого кисню і величина Eh-потенціалу впливають на концентрацію $N_{\text{неорг}}$ і $P_{\text{неорг}}$ у воді, але взаємозв'язок між цими показниками має нелінійний характер. Сприятливі умови для надходження неорганічного азоту і фосфору з донних відкладів формуються за концентрації розчиненого кисню $\leq 4 \text{ мг/дм}^3$ і величини Eh-потенціалу $\leq 100 \text{ мВ}$. За цих умов серед неорганічних форм азоту домінує його амонійна форма, частка якої перевищує 80% $N_{\text{неорг}}$. При зростанні концентрації кисню частка амонійного азоту знижується, а відносний вміст нітрит- і нітрат-іонів, навпаки, зростає. Вміст $Si_{\text{розч}}$ зумовлений сезонними особливостями розвитку діатомових водоростей, а кисневий режим і величина Eh-потенціалу не впливають на його концентрацію.

Вивільнення біогенних елементів з донних відкладів водойм урбанізованої території, у тому числі й озер системи Опечень, – це внутрішнє додаткове навантаження поживними речовинами на їхні екосистеми, яке призводить до зростання рівня евтрофування з відповідними негативними наслідками. В умовах кліматичних змін, що відбуваються тепер і відбуватимуться у майбутньому, слід очікувати його посилення, якщо не вживати заходів з метою „оздоровлення” таких водних об'єктів. Впливає це з того, що малі водні об'єкти – найбільш уразливі до кліматичних змін. Серед дієвих засобів зниження рівня евтрофування досліджуваних озер важливого значення набуває недопущення потрапляння до них неочищених стічних вод, вилучення забруднених мулистих донних відкладів та використання штучної аерації для покращення кисневого режиму, особливо у верхніх чотирьох озерах. Безперечно, ці заходи могли б бути ефективними у покращенні самоочисної здатності озер системи Опечень та їхньому оздоровленні.

Список літератури

1. Trottet A., George C., Drillet G., Lauro F.M. Aquaculture in coastal urbanized areas: A comparative review of the challenges posed by harmful algal blooms // Environ. Sci. Technol. 2022. Vol. 52, N 16. P. 2888–2929.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. 2-е изд., перераб. и доп. Санкт-Петербург: Гидрометеиздат. 2001. 444 с.
3. Хендерсон-Селлерс Б., Маркленд Х.Р. Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования (перевод с англ. яз). Ленинград: Гидрометеиздат. 1990. 280 с.
4. Camargo J.A., Alonso A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment // Environ. Int. 2006. Vol. 32. P. 831–849.

5. Carpenter S.R., Caraco N.F., Correll D.L., Howarth R.W., Sharpley A.N., Smith V.H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen // *Ecol. Appl.* 1998. Vol. 8, N 3. P. 559–568.
6. Rathore S.S., Chandravanshi P., Chandravanshi A. Jaiswal K. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on aquatic ecosystem // *IOSR J. Agri. Veter. Sci.* 2016. Vol. 9, N 3. P. 89–96.
7. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Ленинград: Гидрометеиздат, 1988. 240 с.
8. Глазовская М.А., Добровольская Н.Г. Геохимические функции микроорганизмов. Москва, Изд-во МГУ, 1984. 152 с.
9. Процеси формування хімічного складу поверхневих вод / В.І. Осадчий та ін. Київ: Ніка-Центр, 2013. 240 с.
10. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ: Наук. думка, 2007. 456 с.
11. Sobczyński T. The effects of abiotic conditions on release of biogenic substances from bottom sediments // *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 2009. Vol. 38, N 1. P. 45–53.
12. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: справочник в 6 кн. Кн. 2. Главные р-элементы. Москва: Недра, 1994. 303 с.
13. Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наук. думка, 1987. 164 с.
14. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ / А.И. Денисова и др. Киев: Наук. думка, 1989. 216 с.
15. Линник П.М., Морозова А.О. Десорбція сполук азоту, фосфору і заліза з донних відкладів за дії різних чинників // *Гідрологія, гіdroхімія і гідроекологія. Наук. збірник.* 2006. Т. 10. С. 73–81.
16. Wu Y., Wen Y., Zhou J., Wu Y. Phosphorus release from lake sediments: Effects of pH, temperature and dissolved oxygen // *KSCE Journal of Civil Engineering.* 2013. Vol. 18, N 1. P. 323–329.
17. Nazari-Sharabian M., Ahmad S., Karakouzian M. Climate change and eutrophication: a short review // *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* 2018. Vol. 8, N 6. P. 3668–3672.
18. Kowalczywska-Madura K., Dondajewska R., Góldyn R., Kozak A., Messyas B. Internal phosphorus loading from the bottom sediments of a dimictic lake during its sustainable restoration // *Water Air Soil Pollut.* 2018. Vol. 229. Article number 280. 18 p.
19. Larsen D.P., Schults D.W., Malereg K.W. Summer internal phosphorus supplies in Shagawa Lake, Minnesota // *Limnol. Oceanogr.* 1981. Vol. 26. P. 740–753.
20. Lee J.-K., Oh J.-M. A study on the characteristics of organic matter and nutrients released from sediments into agricultural reservoirs // *Water.* 2018. Vol. 10. Article number 980. 17 p.
21. Penn M.R., Auer M.T., Doerr S.M., Driscoll C.T., Brooks C.M., Effler S.W. Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 2000. Vol. 57, N 5. P. 1033–1041.
22. Steinman A., Chu X., Ogdahl M. Spatial and temporal variability of internal and external phosphorus loads in Mona Lake, Michigan // *Aquat. Ecol.* 2009. Vol. 43. P. 1–18.
23. Жежеря В.А., Задорожна Г.М., Батог С.В., Жежеря Т.П. Гідроекологічна характеристика озер системи Опечень (м. Київ) // *Сучасна гідроекологія: місце наукових досліджень у вирішенні актуальних проблем: збірник матеріалів III наук.-практ. конф. для молодих вчених (м. Київ, 6–7 жовтня 2016 р.).* Київ. 2016. С. 20–23.
24. Батог С.В. Еколого-гідрологічна характеристика водойм міста Києва: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня кандидата геогр. наук. Київ. 2018. 20 С.
25. Афанасьев С.А. Характеристика гидробиологического состояния разнотипных водоемов города Киева. Вестник экологии, 1996, № 1–2. С. 112–118.
26. Гидроэкологические проблемы внутренних водоемов Украины / С.А. Афанасьев и др. Киев: Наук. думка, 1991. С. 98–109.
27. Пат. 75995 Україна, МПК⁵¹ (2012.01) G 01 N 1/00 Модифікований батометр-склянка: винахідник Жежеря В.А., власник Інститут гідробіології НАН України. № у 2012 05246; заяв. 27.04.12; опубл. 25.12.12, Бюл. № 24.
28. Алтунин В.С., Белавцева Т.М. Контроль качества воды: справочник. Москва: Колос, 1993. 367 с.
29. Рябов А.К., Сиренко Л.А. Искусственная аэрация природных вод. Киев: Наук. думка, 1982. 204 с.
30. Zhezherya T.P., Zadorozhnaya A.M., Linnik P.N. The content and forms of silicon occurrence in the water of the Kanev Reservoir and their dependence on phytoplankton development // *Hydrobiol. J.* 2014. V. 50, № 4. P. 100–109.
31. Линник П.Н., Жежеря В.А., Жежеря Т.П. Миграция химических элементов в системе “донные отложения – вода” поверхностных водоемов при воздействии различных факторов среды // *Экологическая химия.* 2016. Т.25, №4. С. 223–241.
32. Linnik P.N., Zhezherya T.P., Shelyuk Y.S., Zhezherya V.A. Peculiarities of chemical elements migration and phytoplankton development in the reservoirs of the Teterev river // *Hydrobiol. J.* 2016. Vol. 52, N 5. P. 93–107.

References

1. Trotter A., George C., Drillet G., Lauro F.M. Aquaculture in coastal urbanized areas: A comparative review of the challenges posed by harmful algal blooms // *Environ. Sci. Technol.* 2022. Vol. 52, N 16. P. 2888–2929.
2. Nikanorov A.M. *Gidrokimiya: Uchebnik. 2-ye izd., pererab. i dop.* [Hydrochemistry: A Textbook.] Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat. 2001. 444 s.
3. Khenderson-Sellers B., Marklind Kh.R. Umirayushchiye ozero. Prichiny i kontrol' antropogennogo evtrofirovaniya (perevod s angl. yaz) [Dying lakes. Causes and control of anthropogenic eutrophication]. Leningrad: Gidrometeoizdat. 1990. 280 s.
4. Camargo J.A., Alonso A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment // *Environ. Int.* 2006. Vol. 32. P. 831–849.
5. Carpenter S.R., Caraco N.F., Correll D.L., Howarth R.W., Sharpley A.N., Smith V.H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen // *Ecol. Appl.* 1998. Vol. 8, N 3. P. 559–568.
6. Rathore S.S., Chandravanshi P., Chandravanshi A., Jaiswal K. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on aquatic ecosystem // *IOSR J. Agri. Veter. Sci.* 2016. Vol. 9, N 3. P. 89–96.
7. Zenin A.A., Belousova N.V. *Gidrokhimicheskiy slovar'* [Hydrochemical Dictionary]. Leningrad: Gidrometeoizdat. 1988. 240 s.
8. Glazovskaya M.A., Dobrovol'skaya N.G. *Geokhimicheskiye funktsii mikroorganizmov* [Geochemical functions of microorganisms]. Moskva: Izd-vo MGU. 1984. 152 s.
9. Protses formuvannya khimichnogo skladu poverkhnevyykh vod. [Processes determining surface water chemistry] / V.I. Osadchyi ta in. Kyiv: Nika-Tsent, 2013. 240 s.
10. Nabyvanets B.Y., Osadchyi V.I., Osadcha N.M., Nabyvanets Yu.B. *Analichna khimiya poverkhnevyykh vod* [Analytical chemistry of surface waters]. Kyiv: Naukova dumka. 2007. 456 s.
11. Sobczyński T. The effects of abiotic conditions on release of biogenic substances from bottom sediments // *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 2009. Vol. 38, N 1. P. 45–53.
12. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov: Spravochnik: v 6 kn.* [Ecological Geochemistry of the Elements: A Handbook: In 6 Books]. [pod red. E.K. Burenkova]. Moskva: Nedra. 1994. Kn. 2: Glavnyye p-elementy. 303 s.
13. Denisova A.I., Nakhshina E.P., Novikov B.I., Ryabov A.K. *Donnyie otlozheniya vodokhranilishch i ih vliyanie na kachestvo vody* [Bottom sediments of reservoirs and their impact on water quality]. Kiev: Nauk. dumka, 1987. 164 s.
14. *Gidrologiya i gidrokimiya Dnepra i ego vodokhranilishch* [Hydrology and hydrochemistry of the Dnieper and its reservoirs] / A.I. Denisova i dr. Kiev: Nauk. dumka, 1989. 216 s.
15. Lynnyk P.M., Morozova A.O. Desorbtisia spoluk azotu, fosforu i zaliza z donnykh vidkladiv za dii riznykh chynnykiv [Desorption of nitrogen, phosphorus and iron compounds from bottom sediments by various factors]. *Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekolohiia. Nauk. zbirnyk.* 2006. T. 10. S. 73–81.
16. Wu Y., Wen Y., Zhou J., Wu Y. Phosphorus release from lake sediments: Effects of pH, temperature and dissolved oxygen // *KSCE Journal of Civil Engineering.* 2013. Vol. 18, N 1. P. 323–329.
17. Nazari-Sharabian M., Ahmad S., Karakouzian M. Climate change and eutrophication: a short review. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* 2018. Vol. 8, N 6. P. 3668–3672.
18. Kowalczywska-Madura K., Dondajewska R., Goldyn R., Kozak A., Messyas B. Internal phosphorus loading from the bottom sediments of a dimictic lake during its sustainable restoration // *Water Air Soil Pollut.* 2018. Vol. 229. Article number 280. 18 p.
19. Larsen D.P., Schults D.W., Malereg K.W. Summer internal phosphorus supplies in Shagawa Lake, Minnesota // *Limnol. Oceanogr.* 1981. Vol. 26. P. 740–753.
20. Lee J.-K., Oh J.-M. A study on the characteristics of organic matter and nutrients released from sediments into agricultural reservoirs // *Water.* 2018. Vol. 10. Article number 980. 17 p.
21. Penn M.R., Auer M.T., Doerr S.M., Driscoll C.T., Brooks C.M., Effler S.W. Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 2000. Vol. 57, N 5. P. 1033–1041.
22. Steinman A., Chu X., Ogdahl M. Spatial and temporal variability of internal and external phosphorus loads in Mona Lake, Michigan // *Aquat. Ecol.* 2009. Vol. 43. P. 1–18.
23. Zhezhera V.A., Zadorozhna H.M., Batoh S.V., Zhezhera T.P. *Hidroekolohichna kharakterystyka ozer systemy Opechen (m. Kyiv). [Hydroecological characteristics of lakes of the Opechen system (Kyiv city)]* // *Suchasna hidroekolohiia: mistse naukovykh doslidzhen u vyryshenni aktualnykh problem: zbirnyk materialiv III nauk.-prakt. konf. dlia molodykh vchenykh (m. Kyiv, 6–7 zhovtnia 2016 r.).* Kyiv. 2016. S. 20–23.
24. Batoh S.V. *Ekoloho-hidrolohiichna kharakterystyka vodoim mista Kyieva: avtoref. dys. na zdobuttia nauk. stupenia kandydata heohr. nauk.* Kyiv. 2018. 20 s.
25. Afanasyev S.A. *Kharakteristika gidrobiologicheskogo sostoyaniya raznotipnykh vodoyemov goroda Kyieva* [Characteristics of the hydrobiological state of different types of water bodies in the city of Kyiv]. *Vestnik ekologii.* 1996, N 1–2. S. 112–118.
26. *Gidroekologicheskie problemy vnutrennih vodoemov Ukrainy* [Hydroecological problems of inland water bodies of Ukraine] / S.A. Afanasyev i dr. Kiev: Nauk. dumka, 1991. S. 98–109.

27. Pat. 75995 Ukraina, MPK51 (2012.01) G 01 N 1/00 Modyfikovanyi batometr-sklianka: vynakhidnyk Zhezheria V.A., vlasnyk Instytut hidrobiolohii NAN Ukrainy. № u 2012 05246; zaiav. 27.04.12; opubl. 25.12.12, Biul. № 24.
28. Altunin V.S., Belavtseva T.M. Kontrol kachestva vody: spravochnik [Water quality control: a handbook]. Moskva: Kolos, 1993. 367 s.
29. Ryabov A.K., Sirenko L.A. Iskusstvennaya aeratsiya prirodnykh vod [Artificial aeration of natural waters]. Kiev: Nauk. dumka. 1982. 204 s.
30. Zhezheria T.P., Zadorozhnaya A.M., Linnik P.N. The content and forms of silicon occurrence in the water of the Kanev Reservoir and their dependence on phytoplankton development // Hydrobiol. J. 2014. V. 50, № 4. P. 100–109.
31. Linnik P.N., Zhezheria V.A., Zhezheria T.P. Migratsiya khimicheskikh elementov v sisteme "donnyye otlozheniya – voda" poverkhnostnykh vodoyemov pri vozdeystvii razlichnykh faktorov sredy // Ekologicheskaya khimiya. 2016. T.25, N 4. S. 223–241.
32. Linnik P.N., Zhezheria T.P., Shelyuk Y.S., Zhezheria V.A. Peculiarities of chemical elements migration and phytoplankton development in the reservoirs of the Teterev river // Hydrobiol. J. 2016. Vol. 52, N 5. P. 93–107.

Migration of biogenic elements from bottom sediments as an additional internal load of nutrients on the water bodies of the urban area

Zhezheria T.P., Zhezheria V.A., Linnik P.M.

There were investigated the seasonal and spatial dynamics of the content of nutrients in the lakes of the Opechen' system. It has been established that the content of nutrients in reservoirs of the urbanized territory, in addition to the external load, depends significantly on their migration from the bottom sediments under oxygen deficiency and reduction conditions. The concentration of dissolved oxygen and the value of the redox potential were within 0–16.2 mg/dm³ and -129±295 mV. Dissolved oxygen deficiency (0–5.4 mg/dm³ and 0–44% saturation) and transitional redox or reduction conditions (-129±69 mV) in the water of the bottom horizon were observed throughout the year. The increase in the concentration of dissolved oxygen (12.1–16.2 mg/dm³ and 107–175% saturation) occurred only in the surface water horizon during the spring-autumn period. The concentration of ammonium nitrogen, nitrite and nitrate ions varied within 0–13.17, 0.006–0.186 and 0.016–0.142 mg N/dm³. The content of inorganic phosphorus and dissolved silicon reached 0.010–3.121 mg P/dm³ and 0.03–6.4 mg/dm³. The concentration of ammonium nitrogen, inorganic nitrogen, inorganic phosphorus and dissolved silicon near the bottom was always higher than in the water of the surface horizon. This is due to the formation of oxygen deficiency, transitional redox or reduction conditions, which increase the migration of nutrients from bottom sediments. The N:P ratio decreased from winter to autumn on average in the range of 7,2–2,6, which indicates an increase in the concentration of phosphorus in the water relative to nitrogen and the formation of favorable conditions for the development of blue-green algae. Favorable conditions for the supply of inorganic nitrogen and phosphorus from the bottom sediments are formed when the concentration of dissolved oxygen is ≤4 mg/dm³ and the value of the redox potential is ≤100 mV. It was established that the concentration of oxygen and the value of the redox potential affect the content of inorganic nitrogen and phosphorus, but the relationship between the studied indicators is nonlinear. The oxygen regime and the value of the redox potential don't affect the content of dissolved silicon, and its concentration depends on the seasonal features of the development of diatoms.

Keywords: nutrients, bottom sediments, state of the oxygen regime, redox (Eh) potential, lakes of the Opechen' system.

Надійшла до редколегії 11.07.2022