

ГЕОХІМІЯ

УДК 550.4:504.5:504.45

[https://doi.org/10.18524/2303-9914.2024.2\(45\).318044](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2024.2(45).318044)

М. Ю. Грига, канд. геол. наук, наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН
України

пр. Акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03142, Україна

marynhry@gmail.com <https://orcid.org/0009-0003-9297-1161>

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РОЗПОДІЛУ СПОЛУК АЗОТУ І ФОСФОРУ В ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ ДНІПРА

У представленому дослідженні була виконана оцінка просторово-часових змін концентрацій амонію, нітратів, нітритів та фосфатів в поверхневих водах Дніпра. Дослідження поверхневих вод проводилось в межах семи водозаборів великих міст України, охоплювало територію від м. Вишгород до м. Дніпро та включало дані за період з 2015 по 2023 рік. Була проведена еколого-геохімічна оцінка особливостей сезонної та багаторічної динаміки змін сполук азоту і фосфору та реалізоване просторове зонування території досліджень за характером розподілу сполук азоту і фосфору.

Ключові слова: сполуки азоту, фосфати, біогенні елементи, просторово-часові зміни, поверхневі води, Дніпро.

ВСТУП

Зростаючі темпи урбанізації і розвиток промисловості сприяють збільшенню антропогенного навантаження на поверхневі води. Зі стоками комунально-побутового, промислового характеру та поверхневого стоку із сільськогосподарських та забруднених територій у ріки потрапляють хімічні сполуки, які призводять до погіршення якості води (Звіт, 2021). Щорічно до водойм України потрапляють сотні мільйонів кубометрів забруднених стічних вод. Їх об'єми за останніми отриманими даними склали 541 млн куб. м, причому у басейновому розрізі саме на Дніпро припадає їх половина, 256 млн куб.м. (Національна доповідь, 2021). Отже, дослідження поверхневих вод Дніпра, які підлягають постійному забрудненню та, водночас, є джерелом забезпечення питних та продовольчих потреб 70% споживачів (Пічура & Потравка, 2021) є стратегічно важливою задачею.

Серед усіх хімічних компонентів, які системно забруднюють поверхневі води, основну увагу привертають сполуки азоту і фосфору. Саме вони, в більшому ступені, відповідають за біогенне забруднення водойм (Дудник & Євту-

шенко, 2013). Азот та фосфор у різному вигляді поступають у водойму постійно і, в той же час, мають циклічні коливання (Environmental engineering, 2003) та зміни концентрацій через антропогенний і кліматичний фактори. Сполуки азоту і фосфору, будучи біогенними елементами, впливають на життєдіяльність мікроорганізмів та рослин, та вступають в реакції з киснем, змінюючи кисневий режим водойми (Хільчевський, Осадчий & Курило, 2019).

Азотовмісні з'єднання широко поширені в природі, тому що азот входить до складу білків (Чуб, 2019). У стічних водах азот у складі сечовини може розкладатися до аміаку (Чуб, 2019), який в свою чергу має здатність досить швидко іонізуватись до амонію (Abu Shmeis, 2018). Амоній, разом з нітрит-іонами та нітрат-іонами представляють собою неорганічні форми азоту (Хільчевський, Осадчий & Курило, 2012), та досліджувались в представлений статті. Перехід амонію до форми нітратів складається у воді з двох фаз. Цей процес відбувається за наявності кисню (Хільчевський, Осадчий & Курило, 2012) та бактерій нітрифікаторів (Evangelou, 1998). Перша фаза представлена розкладанням амонію до нітритів, а друга – розкладанням нітритів до нітратів. Нітрит-іони у якості проміжних компонентів нестійкі (Evangelou, 1998), в той час як нітрати серед усіх неорганічних сполук азоту є максимально стійкими (Хільчевський, Осадчий & Курило, 2012).

В природних водах сполуки фосфору містяться у вигляді органічних та неорганічних сполук. Концентрації фосфору як і азоту зумовлюють обмін між його неорганічними та органічними формами з одного боку, та живими організмами з іншого (Хільчевський, Осадчий & Курило, 2012). Для останніх фосфор є дуже важливим, оскільки приймає участь у формуванні ДНК (Abu Shmeis, 2018), входить до складу АТФ (аденозитрифосфату) (Чуб, 2019), який є джерелом енергії для біохімічних процесів в живих системах. Забруднення фосфатами викликане надмірним внесенням фосфатних добрив, відходами тваринництва (Abu Shmeis, 2018) та використанням побутових мийних засобів (Строкаль & Ковпак, 2021), які в комплексі потрапляють у поверхневі води через стоки.

Надмірна кількість сполук азоту і фосфору у поверхневих водах викликає зміну поживних режимів водойм та створює передумови для початку процесів евтрофікації (Дудник & Євтушенко, 2013). Евтрофікацію можна визначити як суму чинників, що призводять до надмірного росту фітопланктону та водної рослинності та викликають незбалансоване накопичення, ріст та відмирання органічної речовини при потрапленні біогенних елементів через стоки (Khan, & Ansari, 2005). У результаті масованої евтрофікації більша частина флори і фауни водойми можуть бути знищеною, а екосистема водойми різко зміненою (Чуб, 2019). Отже, дослідження сполук азоту і фосфору надає нам інформацію про системні зміни водойм, що є важливим при вдосконаленні моніторингових мереж та контролю якості поверхневих вод.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В процесі дослідження були задіяні дані Державного водного агентства, яке проводить моніторинг поверхневих вод відповідно до Порядку здійснення державного моніторингу вод, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 19.09.2018 № 758. В статті надані результати аналізу даних щомісячних концентрацій сполук азоту (амоній-іонів NH_4^+ , нітрат-іонів NO_3^- , нітрит-іонів NO_2^-) і фосфору (фосфат-іонів PO_4^{3-}) для періоду з січня 2015 року по грудень 2023 року для семи пунктів спостереження, розташованих в межах питних водозаборів басейну Дніпра. Територія досліджень (рис. 1) простягається від міста Вишгород до міста Дніпро та охоплює водозабори Києва в межах міста Вишгород (S1), Черкас (S2), Кременчука (S3), Горішніх Плавнів (S4), Кам'янського (S5) та Дніпра (S6 – вище міста, S7 – нижче міста). Станції спостереження розташовані зверху вниз за течією Дніпра в наступній послідовності: S1 – в межах нижнього б'єфу Київської ГЕС, S2 і S3 в межах верхньої та нижньої частини Кременчуцького водосховища, S4 та S5 в межах верхів'я та нижньої частини Кам'янського водосховища, S6 та S7 в межах Дніпровського водосховища.



Рис. 1. Територія досліджень поверхневих вод Дніпра зі станціями спостереження якості води в межах питних водозаборів S1-S7

В процесі дослідження застосовувались методи математичної статистики з розрахунком базових статистичних показників (Vu & Harrington, 2020). Були розраховані середньорічні та середньомісячні медіанні значення концентрацій сполук азоту і фосфору для кожного пункту спостереження за період з 2025 по 2023 р., встановлені кореляційні зв'язки сполук в межах різних станцій спостереження з розрахунком коефіцієнтів кореляції Пірсона та оцінкою значущості кореляції з використанням альфа-рівнів (Ramsey, 1989).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНІЙ АНАЛІЗ

В процесі еколого-геохімічної оцінки були проведені аналізи статистичних даних та перевищень гранично допустимих концентрацій амонію, нітритів, нітратів та фосфатів, проведені дослідження часових змін сполук азоту і фосфору та встановлені закономірності просторового розподілу сполук в межах досліджуваних територій.

Дослідження щомісячних показників концентрацій сполук азоту і фосфору в межах кожної станції спостереження за період з 2015 по 2023 рік дозволили встановити наступні закономірності (табл. 1).

Для амонію типові мінімальні показники концентрацій знаходяться в діапазоні 0,1–0,2 мг/дм³, а максимальні наявні в більш широкому діапазоні 0,6–1,43 мг/дм³. Найбільші медіанні значення характерні для водозабору Черкас (S2), а в цілому медіани вибірки представлені в діапазоні 0,26–0,38 мг/дм³. Для нітратів мінімальні значення характеризуються показниками 0,12–0,50 мг/дм³, причому для 4-х з 7-ми станцій спостереження характерне найбільше значення з визначеного діапазону. Максимальні значення представлені показниками від 2,44 мг/дм³ до 9,6 мг/дм³. Найбільші максимальні значення, як і медіанні є характерними для водозаборів Києва (S1) та Черкас (S2). Мінімальні значення нітритів здебільшого характеризуються показниками рівними 0,03 мг/дм³. Відмітимо, що медіани вибірки тут також знаходяться в діапазоні 0,03–0,04 мг/дм³, що свідчить про особливий характер розподілу нітритів, коли зростання концентрацій відбувається у вигляді періодичних пікових вискоків, а більшість часу концентрації не виходять за межі вищезазначеного діапазону. Концентрації фосфатів здебільшого характеризуються мінімальними показниками рівними 0,05 мг/дм³, та максимальними показниками в діапазоні 0,44–1,15 мг/дм³. Найменшими максимальними значеннями, відношенням між максимальними та мінімальними значеннями та медіанними показниками характеризуються станції спостереження S3 і S4, в межах водозаборів Кременчука та Горішніх Плавнів. Максимальні медіани концентрацій фосфатів на рівні 0,42 мг/дм³ характерні для водозабору Черкас (S2).

Досліджуючи багаторічні особливості розподілу концентрацій сполук азоту і фосфору, була розглянута частота перевищення їх гранично допустимих концентрацій (ГДК) в межах території дослідження. Державне водне агентство України надає наступні значення для ГДК сполук в межах питних водозаборів,

Таблиця 1

Статистичні показники вибірки даних щомісячних концентрацій амонію, нітратів, нітритів та фосфатів за період з 2015 по 2023 р. в межах території дослідження на станціях спостереження S1-S7

| Ст. Сп.* | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NH₄ (мг/дм³) | | | | | | | |
| min | 0,11 | 0,18 | 0,10 | 0,10 | 0,14 | 0,16 | 0,20 |
| max | 1,34 | 0,80 | 0,83 | 1,43 | 0,72 | 0,86 | 0,59 |
| mean | 0,40 | 0,41 | 0,31 | 0,43 | 0,35 | 0,36 | 0,34 |
| median | 0,34 | 0,38 | 0,26 | 0,36 | 0,34 | 0,33 | 0,32 |
| max/min | 12,18 | 4,44 | 8,30 | 14,30 | 5,14 | 5,38 | 2,95 |
| NO₃ (мг/дм³) | | | | | | | |
| min | 0,32 | 0,50 | 0,12 | 0,18 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| max | 9,20 | 9,60 | 3,03 | 2,44 | 5,43 | 6,01 | 8,43 |
| mean | 2,28 | 2,98 | 1,25 | 0,78 | 1,37 | 1,86 | 1,79 |
| median | 1,60 | 2,35 | 1,12 | 0,65 | 1,14 | 1,46 | 1,34 |
| max/min | 28,75 | 19,20 | 25,25 | 13,56 | 10,86 | 12,02 | 16,86 |
| NO₂ (мг/дм³) | | | | | | | |
| min | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| max | 0,36 | 0,10 | 0,42 | 0,09 | 0,12 | 0,25 | 0,23 |
| mean | 0,06 | 0,04 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 0,05 |
| median | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 |
| max/min | 18,00 | 3,33 | 14,00 | 3,00 | 4,00 | 8,33 | 7,67 |
| PO₄ (мг/дм³) | | | | | | | |
| min | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,03 | 0,05 |
| max | 0,73 | 1,15 | 0,44 | 0,54 | 0,90 | 0,76 | 0,84 |
| mean | 0,24 | 0,46 | 0,19 | 0,20 | 0,27 | 0,26 | 0,30 |
| median | 0,21 | 0,42 | 0,18 | 0,18 | 0,24 | 0,24 | 0,26 |
| max/min | 14,60 | 23,00 | 8,80 | 10,80 | 18,00 | 25,33 | 16,80 |

*Скорочення в таблиці: Ст. Сп. – станції спостереження, min – мінімальне значення вибірки, max – максимальне значення вибірки, mean – середнє значення вибірки, median – медіана вибірки, max/min – відношення максимального до мінімального значення вибірки

оцінених за ОБУВ: для амонію ГДК(NH_4) = 0,5 мг/дм³, для нітратів ГДК(NO_3) = 40 мг/дм³, для нітритів ГДК(NO_2) = 0,08 мг/дм³, для фосфатів ГДК не визначено. За результатами дослідження було встановлено, що в межах усіх водозаборів за період з 2015 по 2023 рік були наявні перевищення гранично допустимих концентрацій за амонієм та нітритами (табл. 2), і не було жодного перевищення за нітратами. За амонієм найбільші перевищення спостерігались для водозбору міста Горішні Плавні (S4) та прослідковувались у 34% випадків від усіх вимірювань. Також суттєві перевищення спостерігались для водозборів Києва (S1) та Черкас (S2) з показниками рівними 24% та 20% від усіх спостережених даних відповідно. За нітритами найбільшими перевищеннями, у 11–14% випадків, характеризувались водозбори Києва (S1), Кременчука (S3) та Дніпра (S6, S7). Відмітимо, що за амонієм перевищення гранично допустимих концентрацій відбувались частіше, ніж за нітритами фактично для усієї території дослідження. Для Горішніх Плавнів (S4) є характерним найчастіше перевищення гранично допустимих концентрацій амонію та, одночасно, найрідше перевищення ГДК за нітритами.

Таблиця 2

**Кількість проб води, які перевищують ГДК
за амонієм та нітритами**

| Ст. Сп.* | n($\text{NH}_4 > \text{ГДК}$) | n($\text{NO}_2 > \text{ГДК}$) | n(s) |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|------|
| S1 | 24% | 13% | 106 |
| S2 | 20% | 5% | 108 |
| S3 | 13% | 11% | 107 |
| S4 | 34% | 1% | 108 |
| S5 | 7% | 7% | 105 |
| S6 | 10% | 11% | 106 |
| S7 | 4% | 14% | 107 |

*Скорочення в таблиці: Ст. Сп. – станції спостереження, n($\text{NH}_4 > \text{ГДК}$) – кількість проб води, у яких концентрації амонію перевищують ГДК у відсотках, n($\text{NO}_2 > \text{ГДК}$) – кількість проб води, у яких концентрації нітритів перевищують ГДК у відсотках, n(s) – загальна кількість проб води для кожної станції спостереження

З метою встановлення закономірностей сезонних змін сполук азоту і фосфору, були визначені середні за медіанами значення щомісячних показників для періоду з 2015 по 2023 рік. Графіки розподілу для амонію, нітратів, нітритів та фосфатів представлені на рис. 2. Було встановлено, що для більшості пунктів спостереження амоній характеризується періодичними коливаннями показників з найбільш типовим зростанням концентрацій у липні та серпні, і локалізованим зростанням у травні. Найменші показники концентрацій ха-

рактерні для холодного періоду року з листопада по лютий. Виключенням є станція спостережень в межах Горішніх Плавнів (S4), де щороку максимальні концентрації прослідковуються в листопаді та грудні.

За розподілом нітратів можна виділити дві групи з явно вираженими особливостями змін концентрацій в межах територій дослідження. До першої належать показники в межах водозаборів Кам'янського (S5) та двох водозаборів Дніпра (S6, S7). Тут червень характеризується найменшими значеннями концентрацій. До літа кількість нітратів поступово спадає, а потім поступово зростає набуваючи максимальних значень в грудні. До другої групи належать станції спостережень S1 і S2 в межах водозаборів Києва і Черкас. Тут ми бачимо (рис. 2), що максимальні значення концентрацій, які в 2 і більше разів перевищують значення для інших станцій спостереження, характерні для періоду з січня по квітень.

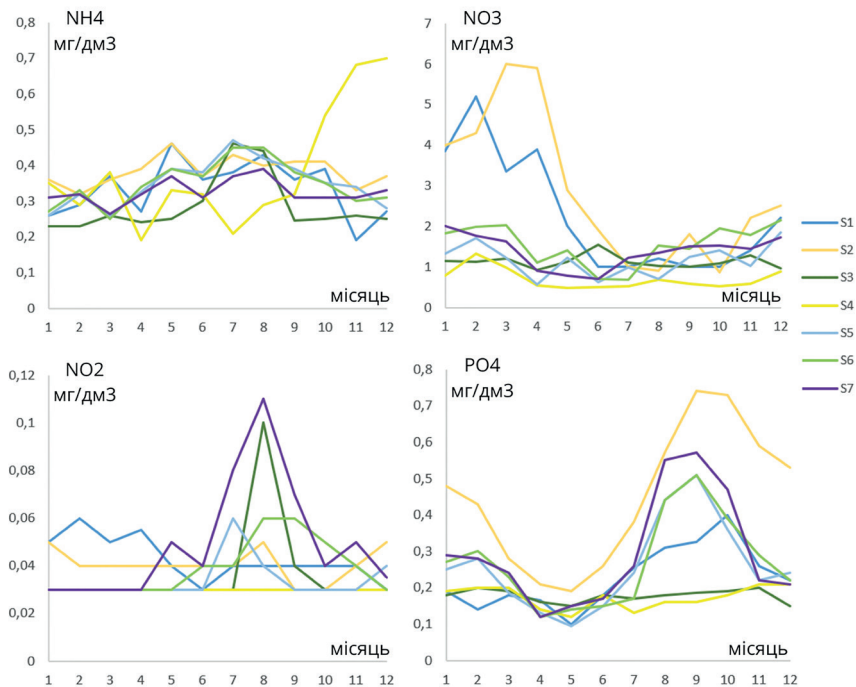


Рис. 2. Графіки розподілу середньомісячних медіанних концентрацій амонію, нітратів, нітритів та фосфатів за період з 2015 до 2023 р. в межах території дослідження на станціях спостереження S1-S7

Далі вони спадають до червня, набуваючи мінімальних значень у літній період, і знову починають зростати до грудня.

Нітрити характеризуються наявністю періодичних зростань концентрацій, що є найбільш типовими для періоду з червня по вересень включно. За особливостями розподілу фосфатів серед усіх станцій спостереження можна виділити 2 групи. До першої належать станції спостереження S3 і S4 в межах водозаборів Кременчука та Горішніх Плавнів, для яких коливання щомісячних концентрацій мало виражені. До другої групи належать всі інші станції спостережень, які характеризуються наявністю мінімальних значень у квітні і травні, набувають поступового зростання починаючи з червня і досягають максимальних значень протягом періоду з серпня по жовтень, та згодом змінюються падінням показників у зимовий період.

Максимальні концентрації амонію, нітритів та фосфатів, які простежуються влітку та на початку осені, імовірно характеризують періоди, коли водойма зазнає процесів евтрофікації. Особливо це характерно для серпня, коли максимальні значення є типовими для усіх сполук, крім нітратів. Нітрати, як слідує з оцінки сезонних змін в поверхневих водах Дніпра, подібно до поверхневих вод Дунаю (Нгуна, 2024), не є рушійною силою евтрофікації через антропогенне навантаження. Передбачається, що їх мінімальні концентрації влітку вказують на сповільнення процесів мінералізації амонію та активне споживання нітратів водною рослинністю. Щодо весняних мінімумів та максимумів різних біогенних елементів, вони можуть вказувати на особливості водного режиму водойми, пов'язаного з водопіллям, а також імовірно визначаються змінами температурних режимів та ростом водної рослинності.

Перейдемо до розгляду трендів багаторічних змін сполук азоту і фосфору (рис. 3). Для амонію можна виділити групу станцій, S5-S7, розташованих в межах водозаборів Кам'янського та Дніпра, де прослідковуються чіткі тренди до поступового щорічного зростання концентрацій, які в 2023 році набувають найбільших значень, а в 2015 році є найменшими за весь період спостережень. Можна також відмітити, що за попередніми дослідженнями автора, ці станції спостереження характеризуються зростанням біохімічного споживання кисню (Грига, 2024) протягом останніх років, що свідчить про планомірне системне погіршення екологічного стану цих територій за різними гідрохімічними показниками. Відмітимо також, що для територій, що охоплюють станції Києва (S1), Черкас (S2) та Кременчука (S3), 2023 рік також є роком максимальних значень концентрацій амонію. Серед усіх станцій спостереження вирізняється лише S4 в межах водозабору Горішніх Плавнів, де починаючи з 2020 до 2022 року можна спостерігати стрімке зменшення концентрації амонію.

Нітрати демонструють загальне зростання щорічних концентрацій на території від Кременчука до Дніпра (S3-S7). В той самий час, на відміну від амонію, 2023 рік тут не є роком максимальних концентрацій для усіх станцій спостереження крім Горішніх Плавнів (S4). Водозабір в межах Києва (S1) характеризується спадаючими багаторічними трендами з мінімальними концентраціями нітратів в 2023 році. Нітрити характеризуються зростаючими трен-

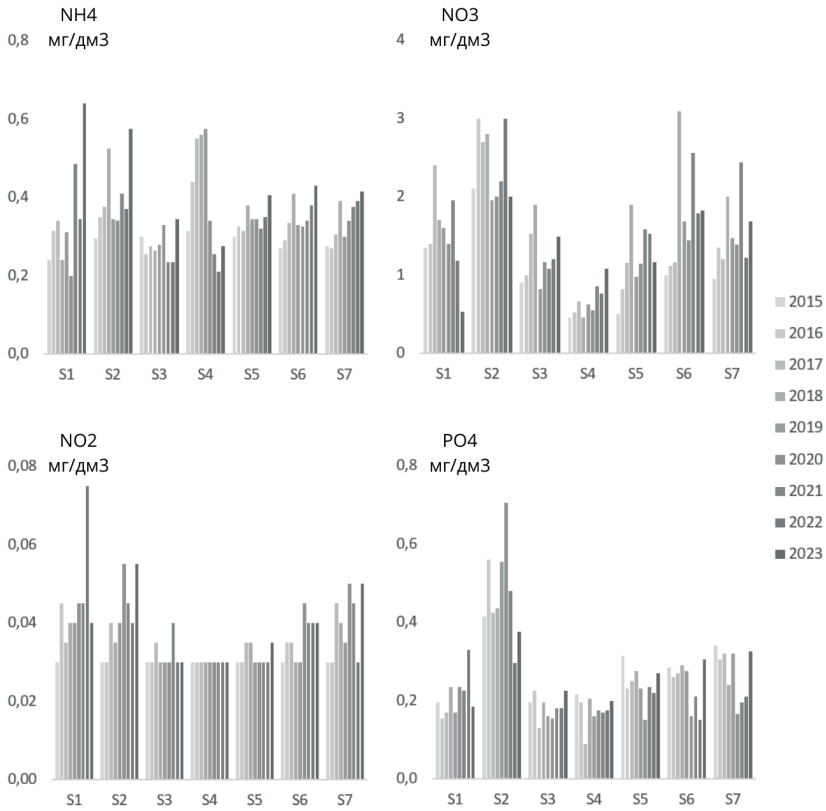


Рис. 3. Гістограми розподілу середньорічних медіанних концентрацій амонію, нітратів, нітритів та фосфатів за період з 2015 до 2023 р. в межах території дослідження на станціях спостереження S1-S7

дами концентрацій для водозаборів Києва (S1), Черкас (S2) та Дніпра (S6, S7). Для інших станцій спостереження простежується наявність стабільних показників середньорічних за медіанами концентрацій на рівні 0,03 мг/дм³ з невеликими винятками. Для фосфатів виділяється 2020 рік, коли відбулось різке зменшення концентрацій, яке протягом наступних років перейшло в зростання в межах водозаборів Кам'янського (S5) та Дніпра (S6, S7). Поступове зростання концентрації фосфатів також є характерним для Кременчука (S3) і Горішніх Плавнів (S4). Для станції спостереження S2 в межах Черкас прослідковуються найбільші концентрації фосфатів в межах території дослідження, які набули максимуму в 2020 р., а протягом останніх декількох років знизились до мінімальних з 2015 р. показників.

Перейдемо до просторової оцінки розподілу сполук азоту і фосфору в поверхневих водах Дніпра. За результатами кореляційного аналізу (табл. 3) були встановлені наступні просторові особливості. За амонієм було виділено групу

Таблиця 3

**Результати кореляційного аналізу просторового розподілу
концентрацій сполук азоту і фосфору в межах території досліджень**

| k(NH₃) | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 |
|--------------------------|--------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-----------|
| S1) | 1,00 | | | | | | |
| S2 | 0,45* | 1,00 | | | | | |
| S3 | 0,11 | 0,00 | 1,00 | | | | |
| S4 | -0,20 | -0,20 | 0,16 | 1,00 | | | |
| S5 | 0,24 | 0,27 | 0,12 | -0,23 | 1,00 | | |
| S6 | 0,27 | 0,23 | 0,19 | -0,20 | 0,82 | 1,00 | |
| S7 | 0,28 | 0,33 | 0,08 | -0,12 | 0,59 | 0,57 | 1,00 |
| k(NO₃) | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 |
| S1 | 1,00 | | | | | | |
| S2 | 0,64 | 1,00 | | | | | |
| S3 | 0,13 | 0,29 | 1,00 | | | | |
| S4 | 0,31 | 0,38 | 0,37 | 1,00 | | | |
| S5 | -0,01 | 0,00 | 0,22 | 0,13 | 1,00 | | |
| S6 | 0,00 | 0,07 | 0,15 | 0,18 | 0,64 | 1,00 | |
| S7 | 0,03 | 0,09 | 0,23 | 0,15 | 0,63 | 0,41 | 1,00 |
| k(NO₂) | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 |
| S1 | 1,00 | | | | | | |
| S2 | -0,01 | 1,00 | | | | | |
| S3 | -0,10 | 0,01 | 1,00 | | | | |
| S4 | -0,10 | -0,14 | 0,19 | 1,00 | | | |
| S5 | 0,13 | 0,07 | 0,17 | 0,07 | 1,00 | | |
| S6 | -0,01 | 0,20 | 0,03 | 0,05 | 0,22 | 1,00 | |
| S7 | -0,04 | 0,09 | 0,12 | 0,00 | 0,42 | 0,36 | 1,00 |
| k(PO₄) | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 |
| S1 | 1,00 | | | | | | |
| S2 | 0,27 | 1,00 | | | | | |
| S3 | 0,08 | 0,16 | 1,00 | | | | |
| S4 | -0,08 | 0,09 | 0,52 | 1,00 | | | |
| S5 | 0,37 | 0,36 | 0,18 | 0,01 | 1,00 | | |
| S6 | 0,34 | 0,48 | 0,23 | 0,07 | 0,84 | 1,00 | |
| S7 | 0,26 | 0,46 | 0,25 | 0,06 | 0,84 | 0,87 | 1,00 |

*Чорним кольором жирним шрифтом виділені коефіцієнти кореляції вище рівня значущості, чорним кольором звичайним шрифтом виділені додатні коефіцієнти кореляції на межі рівня значущості, сірим кольором виділені коефіцієнти кореляції, значення яких є нижчі за рівні значущості та від'ємні коефіцієнти кореляції.

станцій спостереження, між якими встановлені значущі кореляційні зв'язки, а отже наявні спільні риси у сезонних та річних характерах розподілу. До вищезгаданої групи належать усі станції спостереження, крім Кременчука (S3) та Горішніх Плавнів (S4). Найбільші кореляційні зв'язки тут простежуються в межах водозаборів Кам'янського (S5) та Дніпра (S6) з коефіцієнтом кореляції рівним 0,82. Для нітратів характерний відмінний від амонію розподіл зв'язків між різними станціями спостереження. Водозабори Києва, Черкас, Кременчука та Горішніх Плавнів (S1-S4) об'єднані в одну групу, в межах якої здебільшого прослідковується значуща взаємна кореляція, за відсутності кореляції між S1 та S3. Найбільш виражені зв'язки в характері розподілу нітратів тут характерні для станцій спостереження в межах водозаборів Києва (S1) та Черкас (S2) і є рівними 0,64.

До другої групи станцій спостереження належать водозабори Кам'янського (S5) та Дніпра (S6, S7). Зазначимо, що аналогічна група станцій спостереження, є єдиною, яка виділяється за кореляційним аналізом розподілу нітритів. Найбільшими кореляційними зв'язками з іншими станціями тут характеризується S7, для якої є характерним найбільша частота появи нітритів, вищих за гранично допустимі значення.

За фосфатами кореляційні зв'язки між різними станціями спостереження розподілені наступним чином. Максимальні зв'язки простежуються для групи S5-S7 в межах водозаборів Кам'янського та міста Дніпро з коефіцієнтами кореляції вищими за 84. В той же час, подібно до амонію, кореляційні зв'язки тут присутні між S5-S7 з водозаборами Києва (S1) та Черкас (S2). Окремо, виділяється група, що має значущі кореляційні зв'язки рівні 0,52 в межах водозаборів Кременчука (S3) та Горішніх Плавнів (S4).

ВИСНОВКИ

За результатами еколого-геохімічної оцінки закономірностей розподілу сполук азоту і фосфору в поверхневих водах Дніпра були зроблені наступні висновки.

1. В межах усієї території досліджень періодично відбуваються перевищення гранично допустимих концентрацій амонію та нітритів. Найчастіше амоній вище ГДК спостерігається у межах водозаборів Горішніх Плавнів, Києва та Черкас, а нітриту вище ГДК найчастіше зустрічаються в межах водозаборів міста Дніпро, Києва та Кременчука.

2. За результатами аналізу динаміки сезонних змін можна стверджувати, що період літа і початок осені для більшості станцій спостереження характеризується підвищеними значеннями амонію, фосфатів та нітритів. Для серпня типово одночасне зростання їх концентрацій, що відповідає максимальним проявам евтрофікації в межах водного басейну Дніпра. Нітрати мають відмінну від інших компонентів сезонну динаміку та характеризуються найменшими показниками влітку, та зростанням концентрацій у холодну пору року. Серед усіх досліджених сполук найбільш виражена сезонна динаміка спостерігається у фосфатів.

3. За результатами аналізу багаторічних змін біогенних елементів можна встановити, що для більшості станцій спостереження концентрації амонію у 2023 році набули максимального зростання за весь період дослідження, починаючи з 2015 року. Системні тенденції зростання усіх сполук азоту прослідковуються для водозаборів міста Дніпро. Найбільші середньорічні концентрації нітратів та фосфатів характерні для водозабору Черкас.

4. За результатами комплексного просторово-часового аналізу можна виділити три групи станцій спостереження, об'єднані за сукупністю спільних рис розподілу сполук азоту і фосфору в поверхневих водах Дніпра. До першої відносяться території водозаборів Києва та Черкас, до другої – Кременчука та Горішніх Плавнів, до третьої – Кам'янського та міста Дніпро. Відмітимо, що станції спостереження, об'єднані в одну групу, в основному територіально розташовані в межах різних водосховищ та, навіть, суббасейнів Дніпра. Отже, застосування методів еколого-геохімічної оцінки може надавати нову інформацію для зонування поверхневих вод за характером забруднення та інтенсивністю прояву різних антропогенних чинників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Грига М.Ю. Оцінка просторово-часових змін біохімічного споживання кисню (БСК) поверхневих вод Дніпра. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2024. Т. 72, № 2. С. 29–41, <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.2.3>
- Дудник С.В., Євтушенко М.Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування: монографія. Київ: Вид-во Укр. фітосоціол. центру, 2013. 298 с.
- Звіт про стратегічну екологічну оцінку проекту Закону України «Про внесення змін до Закону України «Про затвердження Загальнодержавної цільової програми розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року». 2021. 55 с. URL: <https://dav.gov.ua/proyekt-zakonu-ukraini-pro-vnesennya-zmin-do-zakonu-ukraini-pro-zatverdzhennya-zagalnodержavnoi-cilovoi-programi-rozvitku-vodnogo-gospodarstva-ta-ekologichnogo-ozdorovlennya-basejnu-richki-dnipro-na-period-do-2021-roku>.
- Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2021 році. М-во зах. довкілля та природ. ресурсів України, 2021. 514 с. URL: <https://mep.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf>.
- Пічура В.І., Потравка Л.О. Екологічний стан басейну ріки Дніпро та удосконалення механізму організації природокористування на водозабірній території. Водні біоресурси та аквакультура. 2021. No. 1. P. 170–200. URL: <https://doi.org/10.32851/wba.2021.1.14>
- Строкаль В.П., Ковпак А.В. Причинно-наслідкові зв'язки забруднення біогенними елементами басейну річки Дніпра: синтез теоретичних даних. Екологічні науки. 2021. Vol. 35, no. 2. P. 37–44. URL: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.2-35.6>
- Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Основи гідрохімії: підручник. Київ: Ніка-Центр, 2012. 312 с.
- Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Регіональна гідрохімія України: підручник. ВПЦ «Київ. ун-т», 2019. 343 с.
- Чуб І.М. Мікробіологія і хімія води. Харків: ХНУМГ ім. О.М. Бекет., 2019. 122 с.
- Abu Shmeis R. M. Water chemistry and microbiology. Fundamentals of quorum sensing, analytical methods and applications in membrane bioreactors. 2018. P. 1–56. URL: <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.001>
- Environmental engineering / ed. by R. F. Weiner, R. A. Matthews. 4th ed. Elsevier, 2003. 484 p. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-7294-8.x5000-3>
- Evangelou V. P. Environmental soil and water chemistry: principles and applications. John Wiley & Sons, 1998. 592 p.
- Hryha M. Yu. Evaluation of chemical indicators of anthropogenic influence in the Lower Danube basin. Hydrology, hydrochemistry and hydroecology. 2024. No. 1 (71). P. 74–84. URL: <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.1.7>

Khan F.A., Ansari A.A. Eutrophication: an ecological vision. The botanical review. 2005. Vol. 71, no. 4. P. 449–482. URL: [https://doi.org/10.1663/0006-8101\(2005\)071\[0449: eaeV\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1663/0006-8101(2005)071[0449: eaeV]2.0.co;2).

Ramsey P.H. Critical values for spearman's rank order correlation. Journal of educational statistics. 1989. Vol. 14, no. 3. P. 245–253. URL: <https://doi.org/10.2307/1165017>

Vu J., Harrington D. Introductory statistics for the life and biomedical sciences. OpenIntro, Inc., 2020. 472 p.

REFERENCES

Hryha, M. Yu. (2024). Otsinka prostorovo-chasovykh zmin biokhimichnogo spozhyvannia kysniu (BSK) povkhrnevykh vod Dnipro (Spatiotemporal variation evaluation of biochemical oxygen demand (BOD) in Dnipro River). *Hidrolohiia, hidrokhiimiia i hidroekolojiia*, 72(2), 29–41, <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.2.3> [in Ukrainian].

Dudnyk, S. V., & Yevtushenko, M. Yu. (2013). *Vodna toksykolojiia: Osnovni teoretychni polozhennia ta yikhnie praktychne zastosuvannia* (Aquatic toxicology: Fundamental theoretical principles and their practical application). Vydavnytstvo Ukrainkoho fitosotsiologichnogo tsentru/ 298 p. [in Ukrainian].

Zvit pro stratehichnu ekolohichnu otsinku proiektu Zakonu Ukrainy «Pro vnesennia zmin do Zakonu Ukrainy «Pro zatverdzhennia Zahalnodierzhavnoi tsilovoi prohramy rozvytku vodnoho hospodarstva ta ekolohichnogo ozdorovlennia baseinu richky Dnipro na period do 2021 roku» (Report on the strategic environmental assessment of the draft law of Ukraine «on amendments to the law of Ukraine «On approval of the state target program for the development of water management and environmental improvement of the Dnipro River basin until 2021»). (2021). <https://davr.gov.ua/proyekt-zakonu-ukraini-pro-vnesennya-zmin-do-zakonu-ukraini-pro-zatverdzhennya-zagalnodierzhavnoi-cilovoi-programi-rozvitku-vodnogo-gospodarstva-ta-ekologichnogo-ozdorovlennya-basejnu-richki-dnipro-na-period-do-2021-roku> [in Ukrainian].

Natsionalna dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Ukraini u 2021 rotsi (National report on the state of the natural environment in Ukraine in 2021). (2021). Ministerstvo zakhystu dovkillia ta pryrodnykh resursiv Ukrainy. <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf> [in Ukrainian].

Pichura, V. I., & Potravka, L. O. (2021). Ekolohichnyi stan baseinu riky Dnipro ta udoskonalennia mekhanizmu orhanizatsii pryrodokorystuvannia na vodozabirnyy terytorii (Ecological condition of the Dnipro River basin and improvement of the mechanism of organization of nature use on the water catchment territory). *Vodni biosursy ta akvakultura*, (1), 170–200. <https://doi.org/10.32851/wba.2021.1.14> [in Ukrainian].

Stokal, V. P., & Kovpak, A. V. (2021). Prychynno-naslidkovi zviazky zabrudnennia bioghennymy elementamy baseinu richky Dnipro: Syntez teoretychnykh danykh (Causes of nutrient pollution in the Dnieper river basin: theoretical syntheses). *Ekolohichni nauky*, 35(2), 37–44. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.2-35.6> [in Ukrainian].

Khilchevskyi, V. K., Osadchyi, V. I., & Kurylo, S. M. (2012). *Osnovy hidrokhiimii* (Foundations of hydrochemistry). Nika-Tsentr. 312 p. [in Ukrainian].

Khilchevskyi, V. K., Osadchyi, V. I., & Kurylo, S. M. (2019). Rehionalna hidrokhiimiia Ukrainy (Regional hydrochemistry of Ukraine). VPTs “Kyivskiy universytet”. 343 p/ [in Ukrainian].

Chub, I. M. (2019). *Mikrobiolojiia i khimiia vody* (Microbiology and water chemistry). KhNUMH im. O.M. Bekeetova. 122 p. [in Ukrainian].

Abu Shmeis, R. M. (2018). Water chemistry and microbiology. U *Fundamentals of quorum sensing, analytical methods and applications in membrane bioreactors* (s. 1–56). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.001>

Environmental engineering / ed. by R.F. Weiner, R.A. Matthews. 4th ed. Elsevier. (2003). 484 p. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-7294-8.x5000-3>

Evangelou, V. P. (1998). *Environmental soil and water chemistry: Principles and applications*. John Wiley & Sons.

Hryha, M. Yu. (2024). Evaluation of chemical indicators of anthropogenic influence in the Lower Danube basin. *Hydrology, Hydrochemistry and Hydroecology*, (1 (71)), 74–84. <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.1.7>

Khan, F. A., & Ansari, A. A. (2005). Eutrophication: An ecological vision. The Botanical Review, 71(4), 449–482. [https://doi.org/10.1663/0006-8101\(2005\)071\[0449: eaeV\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1663/0006-8101(2005)071[0449: eaeV]2.0.co;2)

Ramsey, P. H. (1989). Critical values for spearman's rank order correlation. *Journal of Educational Statistics*, 14(3), 245–253. <https://doi.org/10.2307/1165017>

Vu, J., & Harrington, D. (2020). *Introductory statistics for the life and biomedical sciences*. OpenIntro, Inc. 472 p.

Надійшла 11.11.2024

M. Yu. Hryha

M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation
of NAS of Ukraine, marynhry@gmail.com

Department of Geological and Geochemical Research,
Akademika Palladina avenue, 34, Kyiv, 03142, Ukraine

EVALUATION OF THE ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL PATTERNS OF NITROGEN AND PHOSPHORUS DISTRIBUTION IN THE DNIPRO RIVER'S SURFACE WATERS

Abstract

The Problem Statement and Purpose. The problem of surface water pollution with nitrogen and phosphorus compounds is relevant for many world regions, including Ukraine. The main sources of these substances entering water bodies are municipal wastewater, agriculture (fertilizer use), and industry. Excessive input of nitrogen and phosphorus compounds leads to eutrophication manifesting in the mass reproduction of algae, depletion of water oxygen, and the death of aquatic organisms. To solve this problem, comprehensive measures are needed, including improving monitoring and pollution prognosis approaches.

Data & Methods. An ecological and geochemical assessment was performed to analyze nitrogen and phosphorus compounds' spatiotemporal dynamics in the surface waters of the Dnipro River. The study area encompassed seven water intakes of major Ukrainian cities, extending from Vyshhorod to Dnipro city, with data collected between 2015 and 2023. The research involved the application of mathematical statistics, encompassing the calculation of basic statistical indicators and the implementation of Pearson correlation analysis.

Results. Based on the ecological and geochemical assessment of nitrogen and phosphorus distribution patterns in the Dnipro River's surface waters, several conclusions were drawn. Periodic exceedances of maximum permissible concentrations (MPCs) of ammonium and nitrites were observed throughout the study area. More often ammonium concentrations exceeded MPCs in the water intakes of Horishni Plavni, Kyiv, and Cherkasy, while nitrites most frequently exceeded MPCs in the water intakes of Dnipro, Kyiv, and Kremenchuk. Seasonal analysis revealed elevated ammonium, phosphates, and nitrite levels during summer and early autumn. August was characterized by a concurrent increase in these substances, indicative of peak eutrophication in the Dnipro River Basin. Nitrates exhibited a distinct seasonal pattern, with the lowest concentrations occurring during summer and increasing levels during the colder months. Phosphates displayed the most pronounced seasonal fluctuations. A long-term analysis of nitrogen and phosphorus compounds indicated that ammonium concentrations reached a high in 2023 at most monitoring stations for the 2015–2023 period. Dnipro city's water intakes showed a consistent upward trend in all nitrogen compounds. Cherkasy had the highest annual average concentrations of nitrates and phosphates. A comprehensive spatiotemporal analysis identified three distinct groups of monitoring stations based on common patterns

of nitrogen and phosphorus distribution. The first includes the territories of the water intakes of Kyiv and Cherkasy, the second – Kremenchuk and Horishni Plavni, and the third – Kamyanske and Dnipro city. These groups are mostly located in different reservoirs or sub-basins. Applying ecological and geochemical assessment, including spatiotemporal analysis of various hydrochemical parameters, can provide valuable data for zoning surface waters based on the specific types of pollution and the intensity of various anthropogenic factors.

Keywords: nitrogen compounds, phosphates, nutrients, spatiotemporal, surface waters, Dnipro River.