

ОСОБЕННОСТИ сезонной **ДИНАМИКИ** РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ АЗОТА в малых и СРЕДНИХ реках ЦЕНТРАЛЬНОГО **ЧЕРНОЗЕМЬЯ**

Изучена сезонная (внутригодовая) динамика концентраций нитратного, нитритного и аммонийного азота в малых и средних реках Центрального Черноземья. Определены общие черты сезонной динамики концентраций, выделены периоды максимального содержания растворенных форм азота в речном стоке. Рассмотрено соотношение форм азота в природных водах в процентах по сезонам года, выявлены закономерности этого соотношения для рек, водосборные территории которых испытывают существенное влияние агроландшафтов, и для рек, испытывающих это влияние в меньшей степени.



Введение

Водные потоки являются основными переносчиками вещества в ландшафте. Хозяйственная деятельность на водосборных территориях, значительно изменяя потоки веществ, приводит к ухудшению экологического состояния поверхностных водных объектов. Это обусловлено тем обстоятельством, что до 20-30 % речного стока в лесной зоне, около 40 % в лесостепной и свыше 50 % в степной формируются на склонах, подверженных интенсивному хозяйственному воздействию [1]. Центральное Черноземье является районом древнего сельскохозяйственного освоения; распаханность водосборных территорий большинства рек достигает 70-80 % [2]. Многочисленные исследования показали, что сельскохозяйственное производство приводит к интенсивному развитию эрозионных процессов, увеличению объема по-

Ю.А. Соловьева*,
кандидат географических наук,
старший научный сотрудник кафедры физической географии и геоэкологии, ФГОУ ВПО Курский государственный университет

М.В. Кумани,
доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры физической географии и геоэкологии, ФГОУ ВПО Курский государственный университет

верхностного склонового стока [3, 4]. При этом значительно возрастает вынос с сельскохозяйственных биогенных элементов — в первую очередь соединений азота [5-7].

Попадая в водные объекты с поверхностным склоновым стоком, соединения азота (в числе других биогенов) вызывают их эвтрофирование. Антропогенное эвтрофирование относится к числу глобальных процессов, вызывающих ухудшение качества вод [8]. Однако изменение состояния водных объектов происходит не только в результате внешнего поступления биогенов, но и в результате их биохимических превращений в водоемах.

Любому загрязнению и, в частности, эвтрофированию наиболее подвержены малые реки, т.к. у них низкая способность к самоочищению — при малом объеме стока небольшая разбавляющая способность речного потока [1, 9]. И действительно, рыбохозяйственные ПДК по нитритному и аммонийному азоту превышаются уже в фоновых створах малых и средних рек лесостепного региона, расположенных в верхнем течении.

*Адрес для корреспонденции: billiejean.2@mail.ru

В настоящее время у предприятий-водопользователей, в обязательном порядке осуществляющих мониторинг качества вод в реках-приемниках стоков, накоплен объемный массив данных результатов наблюдений за гидрохимией речного стока. На основе этих данных нами было проведено исследование, цель которого — выявить особенности сезонной динамики растворенных форм азота в малых и средних реках Центрального Черноземья.

Материалы и методы исследования

Наблюдения за изменениями концентраций азота в различных его формах: нитратного, нитритного, аммонийного проводились в фоновом створе на р. Реут выше г. Курчатова, принадлежащему МУП «Горводоканал» г. Курчатова и в фоновых створах рек Речица и Погарщина, принадлежащих МУП «Горводоканал» г. Железнодорожска. Реки Речица и Погарщина (по ГОСТ 17.1.1.02–77) относятся к малым рекам, Реут — к средним. Водосборная территория р. Реут выше наблюдаемого створа представлена преимущественно агроландшафтами и не испытывает влияния урбанизированных территорий и сбросов сточных вод предприятий. В реки Речица и Погарщина выше створов наблюдений также не осуществляется сбросов промышленных и бытовых сточных вод, однако на водосборах этих рек находится урбанизированная территория г. Железнодорожска.

На водосборных территориях Речицы и Погарщины сельхозугодья занимают меньшую площадь, чем на водосборе Реута. На р. Реут осуществлялся ежедекадный отбор проб воды на содержание форм азота в течение 2004–2008 гг.; на реках Речица и Погарщина — ежемесячный контроль в течение 2003–2007 гг. Всего было отобрано и проанализировано более 300 проб воды. Результаты химического анализа проб воды на содержание форм азота для рек Реут, Речица и Погарщина сопоставлялись с данными, полученными для других малых и средних рек лесостепной зоны Центрального Черноземья. Было установлено, что сезонная динамика форм азота во всех случаях имела схожие черты.

Содержание нитрат-ионов в речной воде определялось фотометрическим методом с салициловой кислотой (в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.4(4) — 95), нитрит-ионов с реактивом Грисса (в соответствии с ПНД

Ключевые слова: эвтрофирование, азот нитратный, азот нитритный, азот аммонийный, сезонная динамика

Ф 14.1:2.3 — 95), ионов аммония с реактивом Несслера (в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.1 — 95).

Для анализа содержания форм азота по сезонам года были построены графики, на которых по оси «х» отмечены даты, по оси «у» — значения концентраций веществ в мг/л. По данным многолетних наблюдений для каждого месяца были вычислены средние концентрации содержания форм азота в стоке рек.

Результаты и их обсуждение

Из соединений азота для рек наиболее характерны нитраты, т.к. воды рек хорошо аэрированы, а нитритный и аммонийный азот в таких условиях неустойчив. Максимальная концентрация нитратного азота за период наблюдений в р. Речице составила 4,75 мг/л, минимальная — 0,01 мг/л, средняя — 0,70 мг/л. В р. Погарщина максимальная концентрация составила 5,53 мг/л, минимальная — 0,01 мг/л, средняя — 0,61 мг/л. Содержание нитратного азота в р. Реут характеризуется несколько повышенными значениями: максимальное 13,34 мг/л, минимальное 0,10 мг/л, среднее 0,96 мг/л. При этом случаев превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного назначения по нитратному азоту зарегистрировано не было.

Основным источником поступления нитратов в изученные реки является сток



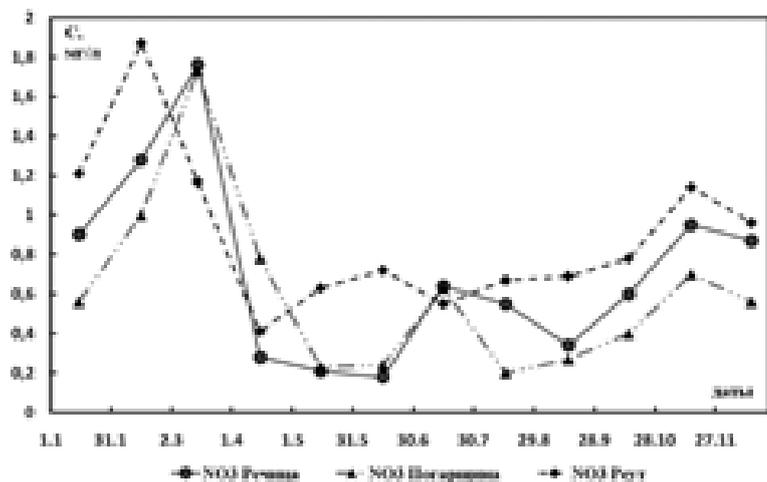


Рис. 1. Содержание нитратов в реках Реут, Речица и Погарщина по сезонам года.

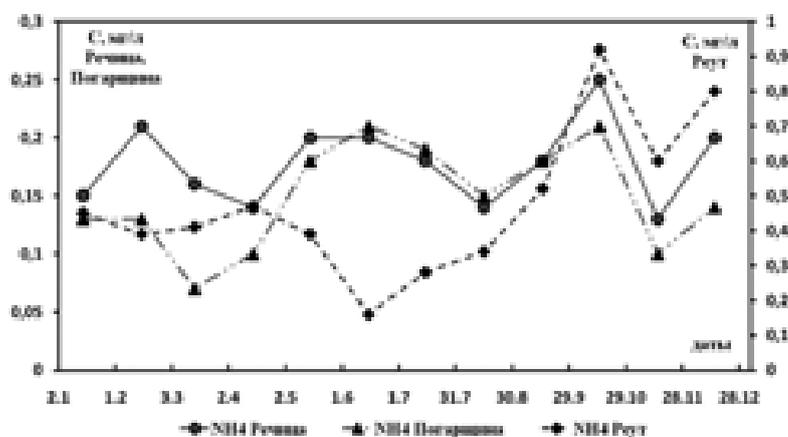


Рис. 2. Содержание аммонийного азота в реках Реут, Речица и Погарщина по сезонам года.

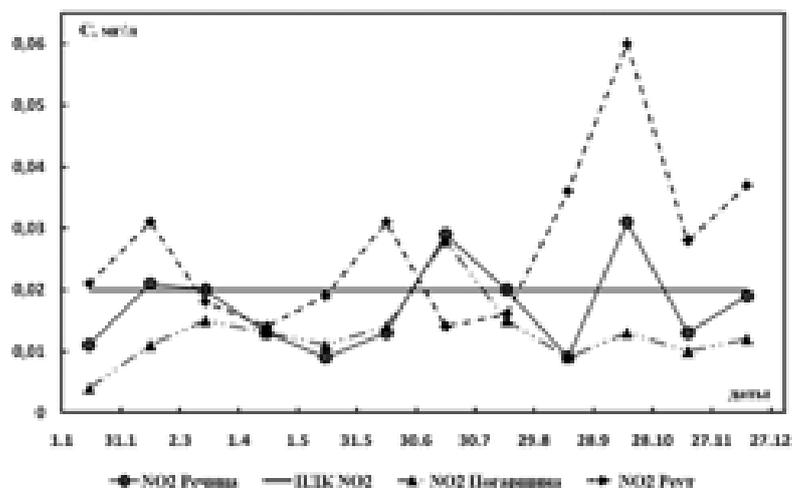


Рис. 3. Содержание нитритного азота в реках Реут, Речица и Погарщина по сезонам года.

с сельхозугодий, на которых применяются азотные удобрения.

Анализ графиков сезонного содержания нитратов в реках показывает, что их концентрации в поверхностных водах подвержены заметным колебаниям, которые повторяются из года в год. В течение вегетационного периода в водоемах протекают два процесса, которые противоположно сказываются на концентрации нитратов. Во-первых, происходит их активное потребление фитопланктоном, водными растениями и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ. За счет этого происходит самоочищение водоемов от нитратов. И действительно, в целом с мая по сентябрь содержание нитратов в Реуте, Речице и Погарщине характеризуется минимальными значениями (рис. 1). Во-вторых, в вегетационный период в воде при хорошем кислородном режиме процессы окисления аммония до нитратов (нитрификация) становятся преобладающими. Так, в Речице и Погарщине на общем фоне пониженных значений содержания нитратов наблюдается повышение их концентраций в июле, в Реуте — в июне, что говорит о том, что в эти месяцы в реках нитрификация немного преобладает над потреблением нитратов. Осенью содержание нитратов постепенно увеличивается, т.к. начинает разлагаться водная растительность, и при этом она уже не употребляет азот; отмирает и разлагается планктон [8]. Максимальных концентраций нитраты достигают в конце ледоставного периода зимней межени (февраль — март). Этот пик концентраций нитратов связан с практически полным отсутствием их потребителей (высшие водные растения, фитопланктон) в водоемах в зимний гидрологический сезон [10]. Зимой также возрастает доля грунтового питания рек, а в грунтовых водах нитраты присутствуют в гораздо больших концентрациях, чем в речных. Образование нитратов в результате нитрификации в этот период затруднено, поскольку для этого процесса необходима хорошая аэрация, а конец ледостава, как правило, характеризуется ухудшением кислородного режима.

Аммоний. Концентрация ионов аммония в речных водах обычно колеблется в пределах сотых, десятых долей мг/л, при этом увеличение содержания аммонийного азота, как правило, сопряжено с увеличением уровня трофности водоема. Для рек Речица и Погарщина максимальные кон-

центрации аммонийного азота составили 0,50 и 0,47 мг/л, соответственно, минимальные — 0,05 и 0,01 мг/л, средние — 0,18 мг/л и 0,15 мг/л. Превышение ПДК для Речицы и Погарщины наблюдалось только в 1 случае. Разброс значений содержания аммонийного азота в р. Реут составил от 1,86 мг/л (максимальное) до случаев, когда аммоний не обнаруживался. При этом средняя концентрация за весь период наблюдений составила 0,48 мг/л (при рыбохозяйственной ПДК 0,40 мг/л). Количество проб, в которых наблюдалось превышение ПДК, составило 59,4 %. Таким образом, в соответствии с классификацией [11] по содержанию аммонийного азота Речица и Погарщина относятся к классу «чистые», Реут — к классу «загрязненные».

Основными источниками поступления ионов аммония в реки являются животноводческие фермы и поверхностный сток с сельхозугодий в случае использования аммонийных удобрений.

Сезонная динамика концентраций аммонийного азота имеет следующие особенности (рис. 2): минимальные значения в реках Речица и Погарщина наблюдаются в марте — апреле, когда процессы разложения белковых веществ в водоемах практически отсутствуют. В Реуте минимальные концентрации аммонийного азота наблюдаются в июне. Это связано с тем, что высшие водные растения, развивающиеся в Реуте в более значительных количествах, чем в Речице и Погарщине, при небольших скоростях течения начинают работать как своеобразное биоπλάто, в котором аммоний окисляется до нитратов. Однако окисление

происходит довольно медленно, т.к. при низких концентрациях аммония в этот период значительны концентрации нитритов (рис. 3). С начала лета концентрации аммонийного азота начинают постепенно увеличиваться в связи с тем, что при повышении температуры воды в водоемах начинает происходить биохимическая деградация белковых веществ, дезаминирование аминокислот, разложение мочевины под действием уреазы [11]. В результате преобладания этих процессов концентрации аммонийного азота во всех реках достигают максимума в октябре. Таким образом, в этот период в водоемах доминирующей становится денитрификация — восстановление нитратов до азота и аммиака при дефиците кислорода [8]. В ноябре концентрации аммонийного азота снижаются, т.к. к этому времени большая часть органических веществ уже разложилась, улучшился кислородный режим и, как следствие, нитрификация стала преобладать над денитрификацией [10]. В подледный период при ухудшении кислородного режима концентрации аммонийного азота несколько повышаются.

Нитриты. Нитриты представляют собой промежуточную ступень в цепи бактериальных процессов окисления аммония до нитратов (нитрификация — в аэробных условиях) и, напротив, восстановления нитратов до азота и аммиака (денитрификация — при недостатке кислорода). Повышенное содержание нитритов указывает на усиление процессов разложения органических веществ в условиях более медленного окисления NO_2^- в NO_3^- , что указывает на загрязнение водного объекта.



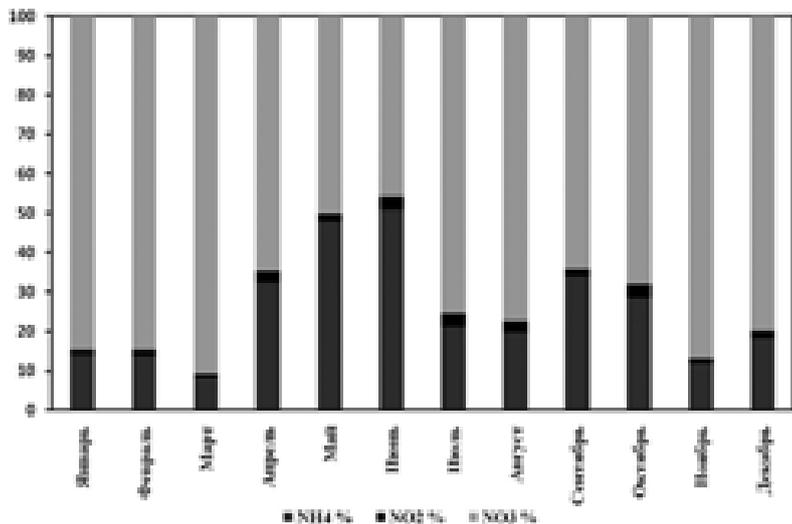


Рис. 4. Соотношение форм азота в процентах для р. Речицы.

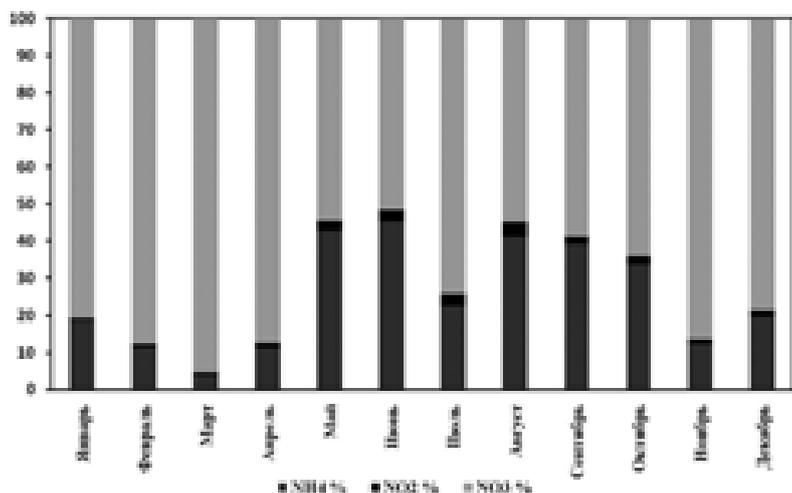


Рис. 5. Соотношение форм азота в процентах для р. Погарщины.

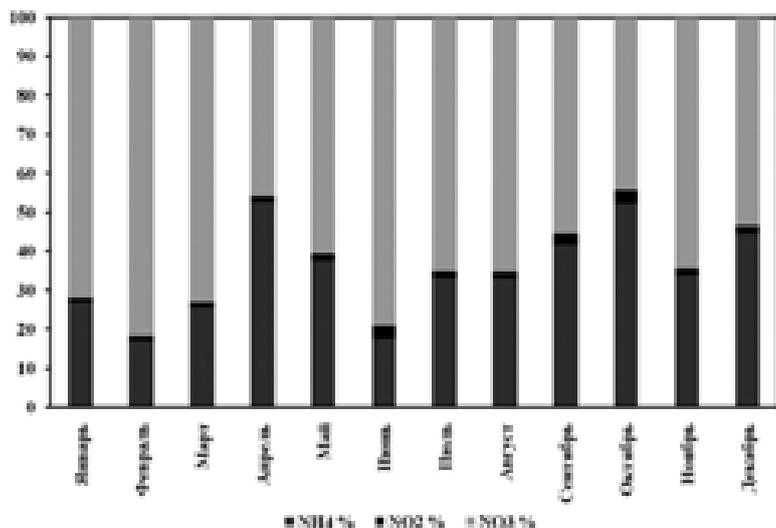


Рис. 6. Соотношение форм азота в процентах для р. Реут.

Максимальные значения концентраций нитритного азота для рек Речица и Погарщина составили 0,13 и 0,099 мг/л, соответственно, минимальные — 0,001 и 0,001 мг/л, средние — 0,018 и 0,014 мг/л. Процент проб с превышением ПДК по нитритам для Речицы составил 11 %, для Погарщины — 10 %. В Реуте максимальная концентрация нитритного азота составила 0,52 мг/л; были случаи, когда нитриты отсутствовали в анализируемой воде. Средняя концентрация нитритов в Реуте составила 0,031 мг/л (при рыбохозяйственной ПДК 0,02 мг/л), в 49 % проб ПДК превышалась.

Так как нитриты появляются при разложении органического вещества, то повышение их концентраций сопряжено с повышением концентраций аммонийного азота. Поэтому сезонный ход содержания нитритов в реках повторяет динамику содержания аммонийного азота (рис. 3). При этом летние пики концентраций нитритов связывают еще и с активностью фитопланктона: установлена способность диатомовых и зеленых водорослей восстанавливать нитраты до нитритов [11]. В литературе имеются сведения [11], что максимальных значений концентрации нитритов достигают в результате этого процесса в конце лета. Однако максимальные значения содержания нитритов в исследуемых реках приходятся также, как и для аммония на октябрь, когда в реках доминирует денитрификация. При этом у Погарщины октябрьский пик не наблюдается, т.к. выше по течению от изучаемого створа на ней находится пруд, в котором при достаточной аэрации окисление нитритов происходит быстрыми темпами.

Нитриты, благодаря способности превращаться в нитраты, как правило, отсутствуют в поверхностных водах или их концентрации минимальны. Поэтому повышенное содержание нитритов свидетельствует о загрязнении водных объектов, причем с учетом частично прошедшей трансформации азотистых соединений из одних форм в другие.

Соотношение форм азота. Для определения соотношения форм азота по сезонам года нами были построены графики, отражающие баланс форм азота в речных водах для каждого месяца в процентном соотношении (рис. 4-6). На основе анализа этих графиков можно выделить следующие закономерности:

Для всех рек с ноября по март при увеличенном содержании нитратов процент аммония и нитритов минимален. Это объ-

ясняется тем, что водные объекты в эти месяцы уже очистились от разлагающейся растительности и организмов, а разложение оставшегося органического вещества при улучшении кислородного режима перед ледоставом и понизившейся температуре воды зимой приостановилось.

При летних повышениях концентраций нитратов, связанных с процессами преобладания нитрификации, довольно значительна доля нитритного азота. Это свидетельствует о более медленном окислении аммония при разложении органического вещества.

Аммоний и нитриты в процентном соотношении в Речице и Погарщине преобладают в вегетационный период; в Реуте — в апреле и в осенние месяцы. Преобладание в Реуте аммония и нитритов в апреле связано с выносом соединений азота и органики с сельхозугодий в половодье, в осенние месяцы — с более интенсивной денитрификацией.

Максимум нитритов и аммония в Речице и Погарщине в абсолютном отношении (рис. 2, 3) не проявляется в увеличении процентной доли в балансе всех форм азота (рис. 4, 5).

В соответствии с методикой [12] фоновые концентрации загрязняющих веществ рассчитываются по лимитирующему периоду. Сезонную динамику концентраций форм азота необходимо использовать для выявления лимитирующих периодов. Таким образом, для рек Речицы и Погарщины лимитирующий период для нитратов — март, для аммония — октябрь, для нитритов в Речице — октябрь, в Погарщине — июль. В Реуте для нитратов лимитирующий период — февраль, для аммония и нитритов — октябрь. Причем, значения фоновых концентраций для всех рек по нитритам и для Реута по аммонии превышают рыбохозяйственные ПДК. В связи с этим возникает вопрос: могут ли фоновые концентрации биогенных веществ, используемые предприятиями-водопользователями, отражать истинное, лишённое антропогенного влияния природное качество вод водного объекта? Первые наблюдения за гидрохимическим составом поверхностных вод на территории Центрального Черноземья начались с середины 20 века, а усиление эрозионных процессов и изменение состояния рек при сельскохозяйственном освоении земель было отмечено еще в конце 19 века [1, 3]. Таким образом, достоверные значения природных фоновых концентраций для рек лесостепной зоны Центрального Черноземья

невозможно выделить даже в историческом плане, используя данные с начала ведения гидрохимических наблюдений на реках региона.

Заключение

Сезонные изменения концентраций азота в различных его формах в малых и средних реках, не испытывающих влияние сбросов сточных вод предприятий, существенно зависят от внутриводоемных процессов нитрификации-денитрификации.

В течение года концентрации различных форм азота в реках значительно меняются. Периоды максимальных и минимальных концентраций для нитратов, нитритов и аммония не совпадают во времени.

На общие для всех рек закономерности сезонной динамики концентраций нитратного, нитритного и аммонийного азота накладываются частные особенности направленности нитрификации-денитрификации, связанные с бурным развитием высших водных растений, прудами, осуществляющими дополнительную аэрацию и т.п.

В реках, испытывающих влияние агроландшафтов в меньшей степени (Речица, Погарщина), в процентном соотношении во все месяцы преобладают наиболее безопасные для водоемов нитраты.

В реках Центрального Черноземья, испытывающих преимущественно влияние агроландшафтов (Реут), наблюдается более высокое содержание азота в различных его формах и большая разница между концентрациями в лимитирующий период и в период минимальных концентраций. Это является признаками эвтрофирования.

Сезонную динамику форм азота необходимо учитывать при вычислении фоновых концентраций для экологического нормирования объектов водопользования (разработка нормативов допустимых сбросов, расчет фоновых концентраций и др.)

Литература

1. Коронкевич Н. И. О современном состоянии изучения поверхностного стока в основных почвенных зонах европейской России / Н. И. Коронкевич, С. В. Ясинский // Почвоведение. 1999. № 9. С. 1115—1125.
2. Кумани М. В. Влияние эрозии почв на загрязнение малых рек ЦЧО фенолами и биогенными веществами / М. В. Кумани, Ю. А. Соловьева // 21-е

межвуз. координ. совещ. по проблемам эрозионных, русловых и устьевых процессов. Чебоксары: Изд-во Чувашского государственного педагогического университета, 2006. С. 138–140.

3. Алексеевский Н.И. Сток и эрозия почв на водосборах как факторы экологической обстановки на реках / Н.И. Алексеевский, Н.И. Коронкевич, Р.С. Чалов, С.В. Ясинский // Известия АН. Серия географическая. 2000. № 1. С. 52–63.

4. Антропогенные воздействия на водные ресурсы России и сопредельных государств в конце XX столетия / Отв. ред. Н.И. Коронкевич, И.С. Зайцева. М.: Наука, 2003. 367 с.

5. Агроэкология / Под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса. М.: Колос, 2000. 536 с.

6. Бойченко Э.А. Прогнозирование содержания биогенных элементов в стоке с сельскохозяйственных угодий / Э.А. Бойченко, Г.А. Чуян, О.П. Тур // Агрехимия. 1985. № 5. С. 73–79.

7. Кумани М.В. Оценка влияния сельскохозяйственного производства на сток органических и биогенных веществ в р. Псел // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 1. С. 85–90.

8. Никаноров А.М. Внутриводоемные процессы и контроль качества природных вод. Спб.: Гидрометеиздат, 1999. 156 с.

9. Кумани М.В. Способы регулирования почвенно-эрозионных процессов и гидрологического режима агроландшафтов Центрально-Черноземной зоны. Автореф. дис... д-ра с/х наук. Курск, 2003. 49 с.

10. Кумани М.В. Учет сезонной динамики биогенного загрязнения рек для оценки экологических рисков водопользователей / М.В. Кумани, Ю.А. Соловьева // Труды IV Междунар. конф. «Теория и практика экологического страхования». М.: НИЦ «Экопроект», 2009. С. 80–83.

11. Петин А.Н. Анализ и оценка качества поверхностных вод / А.Н. Петин, М.Г. Лебедева, О.В. Крымская. Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. 252 с.

12. РД 52.24.622–2001. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков: метод, указания. Спб.: Гидрометеиздат, 2002. 52 с.



Yu.A. Solov'eva, M.V. Kumani

SEASONAL DYNAMICS FEATURES OF DISSOLVED NITROGEN FORMS IN MINOR AND MID-SIZE RIVERS OF THE CENTRAL BLACK EARTH REGION

Seasonal concentration dynamics of nitrate, nitrite and ammonium nitrogen in minor and mid-size rivers of the Central Black Earth Region is investigated. Similarities of seasonal concentration dynamics were detected and periods of maximum content of dissolved nitrogen forms in a stream runoff were emphasized. Seasonal ratios (as percent) of nitrogen forms was viewed and regularities of these ratios for rivers with watersheds intensive and soft anthropogenic influenced were revealed.

Key words: eutrophication, nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, ammonium nitrogen, seasonal dynamics