

УДК 556.541.3/4; 556.531

DOI: <https://doi.org/10.15407/ugz2020.04.038>**Н.М. Осадча, В.І. Осадчий, В.В. Осипов, С.В. Білецька, Л.А. Ковальчук, В.А. Артеменко**

Український гідрометеорологічний інститут ДСНС України та НАН України, Київ

МЕТОДИКА ВИДІЛЕННЯ ЗОН, ВРАЗЛИВИХ ДО ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ І ПІДЗЕМНИХ ВОД НІТРАТНИМИ СПОЛУКАМИ*

Метою публікації є розроблення національної методики для виділення зон, які є вразливими до забруднення водних об'єктів нітратними сполуками. Виділення таких зон – дієвий інструмент для зменшення негативного впливу сільськогосподарської діяльності на забруднення вод біогенними елементами, який застосовується для цілей управління дифузним забрудненням річкових басейнів та досягнення водними об'єктами “доброго” екологічного стану. Аналіз неоднорідності природних умов та інтенсивності сільськогосподарської діяльності в Україні показав, що за ступенем вразливості можуть виникати зони 3-х типів: 1) зони високої ймовірності забруднення вод, де за умов промивного й періодично промивного режиму ґрунтів спостерігається позитивний баланс нітрогену в ґрунтах; 2) зони потенційного забруднення вод, де за таких само умов спостерігається дефіцитний баланс нітрогену в ґрунтах; 3) зони короткострокового забруднення, де за умов непромивного режиму відзначається надлишок сполук нітрогену в ґрунтах. Найбільшу небезпеку для водних об'єктів становлять зони, що відносяться до типу високої ймовірності забруднення. В якості критеріїв для просторового виділення вказаних зон рекомендовано використовувати вміст у воді розчинених форм нітрогену неорганічного ($N_{неорг}$) та наявність у водному об'єкті процесу евтрофікування. Для прийняття рішення про віднесення водозбору малої річки (коефіцієнт Штрахлера < 5) до вразливої зони вміст $N_{неорг}$ у її воді має задовольняти умову $\geq 11,3 \text{ мгN/дм}^3$. У річках з коефіцієнтом Штрахлера ≥ 5 , водоймах, естуаріях та прибережних водах для встановлення вразливої зони застосовують критерій наявності процесу евтрофікування вод. У підземних водах вразлива зона визначається за умови $N_{неорг} \geq 9,7 \text{ мгN/дм}^3$. Таку методику розроблено в Україні вперше.

Ключові слова: нітратні сполуки; зони, вразливі до забруднення нітратними сполуками; процес евтрофікування; поверхневі води; підземні води.

N.M. Osadcha, V.I. Osadchyi, V.V. Osypov, S.V. Biletska, L.A. Kovalchuk, V.A. Artemenko

Ukrainian Hydrometeorological Institute State Service of Ukraine on Emergencies and National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

METHODOLOGY FOR THE NITRATE VULNERABLE ZONES DESIGNATION IN SURFACE AND GROUND WATER

The article presents the national methodology for the identification of vulnerable areas to pollution of surface and ground water by nutrients compounds. The designation of nitrate vulnerable zones is an effective tool to reduce the impact of agricultural activities on water pollution by nutrients and is used for managing of diffuse pollution within river basins to achieve “good” ecological status. The analysis of heterogeneity of natural conditions in Ukraine and intensity of agricultural activity allows to determine 3 types of zones which differ in vulnerability: 1. Zones of high risk of water pollution, where nitrogen surplus in soil and washing and periodic washing regime are favorable for the nitrate leaching; 2. Zones of potential water pollution, where a deficient nitrogen balance in soil is observed in conditions of washing and periodic washing regime; 3. Zones of short-term pollution, where positive nitrogen balance in soil is noted by the unwashed water regime. The content of dissolved forms of mineral nitrogen (N_{miner}) in water and the presence of eutrophication process in the water body were recommended to use as criterias for designation of vulnerable zones. For the small rivers with a Strahler coefficient < 5 , the nitrate vulnerable zones designation is recommended using the criterion of the nitrogen mineral forms content with a threshold value of $11,3 \text{ mg N/l}$. For the rivers with a Strahler coefficient ≥ 5 , reservoirs, estuaries and coastal waters the designation is carried out on the basis of eutrophication. For the groundwater, it is based on the content of nitrogen mineral forms less than $9,7 \text{ mg N/l}$. This method was developed in Ukraine for the first time.

Keywords: nitrate compounds; nitrate vulnerable zones; eutrophication; surface water body; ground water body.

* Методика розроблена на виконання пункту 1720 Плану заходів КМУ з виконання Угоди про асоціацію між Україною та Європейським Союзом, затвердженого Постановою КМУ № 1106 від 25.10. 2017.

© Н.М. Осадча, В.І. Осадчий, В.В. Осипов, С.В. Білецька, Л.А. Ковальчук, В.А. Артеменко, 2020

Актуальність теми дослідження. Основні публікації та нормативні документи

Прийнята Європейським Парламентом у 2000 р. Водна рамкова директива Європейського Союзу (ВРД) стала фінальним підсумком спільних зусиль політиків, науковців та громадськості європейських країн задля актуальної мети – поліпшення стану внутрішніх і прибережних вод. Цим документом в межах річкового басейну запроваджується принцип інтегрованого управління, який охоплює поверхневі й підземні води та встановлює послідовний алгоритм дій, націлених на оптимізацію екологічного стану водних об'єктів.

Після підписання Україною Угоди про асоціацію з ЄС ВРД увійшла в національне правове поле і стала основою для формування сучасної практики управління водними ресурсами. Досвід країн ЄС показав, що в більшості річкових басейнів основними причинами відхилення від “доброго” екологічного стану стало надмірне надходження органічних речовин, біогенних елементів та речовин токсичної дії, гідроморфологічні перетворення у басейні, зміни водного стоку.

Серед вказаних ключових водно-екологічних проблем основний фокус цієї роботи спрямований на біогенні елементи (БЕ), необхідні для життєдіяльності живих організмів. До них відносяться вуглець, кисень, водень, нітроген, фосфор, сірка, кальцій, магній, калій, низка мікроелементів. Для стану водних об'єктів критичне значення мають сполуки нітрогену і фосфору, які є поживними речовинами для водної флори, стимулюють процес евтрофікування й призводять до погіршення якості води. БЕ надходять у поверхневі водні об'єкти від точкових та розосереджених (дифузних) джерел. До перших належать прямі водовипуски стічних вод комунальних, промислових і сільськогосподарських підприємств, до других – вимивання з водозбірної території.

Унаслідок надмірної концентрації населення в містах, недостатнього забезпечення каналізацією та малою часткою вилучення нітрогену і фосфору діючими системами очищення стічних вод тривалий час забруднення водних об'єктів БЕ пов'язували переважно з дією точкових джерел. Поліпшення контролю за цими джерелами в країнах ЄС вивело на перший план дифузне забруднення вод [1, 2].

У пострадянських країнах вивченню ролі дифузних джерел історично не приділяли значної уваги, про що свідчить нечисленність праць від-

повідного спрямування. До найвагоміших робіт належать монографія [3], українських авторів – узагальнююча праця [4].

В Україні склалися всі передумови для значного забруднення вод дифузними джерелами. Сільськогосподарське освоєння земель перевищує 70% і за даними ФАО є одним із найвищих у світі, а необхідність інтенсифікації виробництва стимулює виробників до застосування великої кількості мінеральних добрив. Перед суспільством постало серйозне завдання з вирішення протиріччя між виробництвом харчових продуктів і забрудненням вод.

Регулювання вмісту БЕ у водних об'єктах визначається низкою директив ЄС, цілі яких тісно пов'язані між собою, передусім це ВРД.

Предметом Директиви про очищення міських стічних вод (91/271/ЄЕС) є обмеження надходження БЕ від муніципальних джерел через запровадження збору та очищення стічних вод у всіх населених пунктах з еквівалентом навантаження (ЕН) >2000. (ЕН – узагальнюючий показник питомого навантаження від міських стічних вод, який дорівнює 60 г БСК₅/добу). У великих містах з ЕН >100 тис. має бути запроваджене поглиблене хімічне очищення стічних вод, що забезпечить вилучення до 70% сполук БЕ.

Директива про питну воду (75/440/ЄЕС, далі ДПВ) обмежує вміст нітратних сполук на рівні 50 мг/дм³. В організмі людини ці сполуки зазнають реакції нітрузування й перетворюються на стабільні N-нітрозосполуки, багато з яких мають канцерогенні властивості [5, 6]. Сполуки NO₃⁻ підвищують вироблення в крові метгемоглобіну, не здатного до транспортування кисню. Це особливо небезпечно для немовлят. У сільській місцевості джерелом питного постачання є колодязі, багато з яких забруднені нітратними сполуками.

Директива щодо захисту вод від забруднення, спричиненого нітратами від сільськогосподарських джерел (91/676/ЄЕС, далі Нітратна директива НД) спрямована на зменшення біогенного забруднення вод від дифузних джерел. Серед інструментів НД – виділення та створення реєстру зон, вразливих до нітратного забруднення (ВЗ), реалізація у ВЗ цілеспрямованої програми робіт та дотримання фермерами належних сільськогосподарських технологій.

Такі завдання в Україні до цього часу не унормовані та не виконувались.

Мета цієї роботи – розроблення методики виділення зон, вразливих до забруднення поверх-

невих і підземних вод нітратними сполуками, які мають бути включені до Планів управління районами річкових басейнів.

Виклад основного матеріалу

Аналіз природних передумов для виділення вразливих зон

Територія України відзначається великим різноманіттям природних ландшафтів, які різною мірою сприятливі до вимивання нітратних сполук.

Згідно з фундаментальною роботою [7] кругообіг хімічних елементів у природних екосистемах визначається їхніми ландшафтно-кліматичними умовами. Міграційні потоки речовин залежать від комбінації гідрологічних і біогеохімічних процесів, які контролюють мобілізацію речовин з підстильної поверхні та наступне перенесення в руслову мережу.

Рухливість нітрогену і фосфору в ґрунтових екосистемах пов'язана з їхніми мінеральними формами, що становлять 1–3 % загального запасу нітрогену та 57% запасу фосфору. Серед мінеральних форм нітрогену домінують нітратні NO_3^- та амонійні NH_4^+ іони. Перші належать до добре розчинних і найрухливіших сполук, тоді як міграційна здатність амонійного нітрогену NH_4^+ контролюється фіксацією ґрунтовими колоїдами й лише незначна його частина може знову переходити у розчин.

За умов інтенсивного сільськогосподарського виробництва запас нітрогену в ґрунті збільшується на 5–30% [8]. Частина його споживають рослини на формування врожаю, а залишок утримується в ґрунті й може вимиватися атмосферними опадами. З огляду на забруднення вод, важливим процесом трансформації нітрогену ґрунтів є нітрифікація, яка спостерігається в аеробних умовах і спрямована в бік накопичення добре розчинних і рухливих нітратних сполук. Так, розчинність $Ca(NO_3)_2$, $NaNO_3$ та KNO_3 за $0^\circ C$ становить 2010, 727 та 2795 кг/кг H_2O відповідно. Нітроген амонійної форми в річкову мережу буде потрапляти з ерозійними часточками. Лише на піщаних ґрунтах із незначною вбирною здатністю можуть вимиватися амонійні сполуки у розчиненому стані.

Викладене вище свідчить, що важливою передумовою формування біогенного забруднення вод є сформований протягом вегетаційного періоду запас нітрогену у верхньому шарі ґрунту. На підставі регіональних статистичних даних 2018р. було обчислено баланс нітрогену на рівні адміністративних районів, результати показали, що він

змінюється в широких межах - від дефіциту до надлишку понад 300 кг/га (рис. 1).

За гідрологічними умовами територія України поділяється на 3 гідрологічні зони та 2 країни, показники водності яких змінюються в широких межах - від 0,5 л/с·км² до 15–35 л/с·км² [9]. Для аналізу питання емісії речовин важливе значення має не стільки загальний показник водного стоку, скільки характер метаморфізації атмосферних опадів у процесі їхнього стікання. П.П. Воронков увів положення стосовно того, що гідрохімічний режим вод місцевого стоку відображає зміну одного компонента живлення іншим [10].

На формування компонентів водного стоку значний вплив справляють фільтраційні властивості ґрунтів, які залежать, передусім, від гранулометричного складу і структурності ґрунту. На основі експериментальних даних та оцінки педотрансферних функцій було укладено карту коефіцієнтів фільтрації (K_f) верхнього та нижнього шарів ґрунтів України [11] (рис. 2). Показано, що K_f змінюються в широких межах: найвищі показники спостерігаються в ґрунтах легкого механічного складу або високої структурності, найменші K_f (0,2–3 мм/год) відзначені в лучно-чорноземних глибоко солонцюватих ґрунтах, солонцях, нижньому шарі дернових оглеєних та суглинкових дерново-підзолистих ґрунтів.

Під час інтенсивного сніготанення та випадання рясних дощів живлення річок визначається переважно поверхневим стоком, який утворюється за досягнення ґрунтом стану повної вологості. Цей стік порівняно швидко надходить до руслової мережі і характеризується підвищеним ризиком ерозійних процесів [12, 13]. Наслідком утворення поверхневого стоку є інтенсивне збільшення витрат води у висхідній частині гідрографу. Як правило, більша частка поверхневого стоку у складі живлення річок відзначається на водозборах з меншим K_f ґрунтів.

За умови значного зменшення фільтраційної здатності нижніх горизонтів ґрунту під час дрібних тривалих затяжних дощів, сніготанення або при зрошенні гравітаційна волога спрямовується у бічному напрямку [14]; виникає місцевий внутрішньогрунтовий стік. Він та неглибокі ґрунтові води забезпечують основне перенесення розчинених речовин до руслової мережі [15, 16]. Це повільніша складова живлення річок, яка з'являється на низхідній гілці гідрографу.

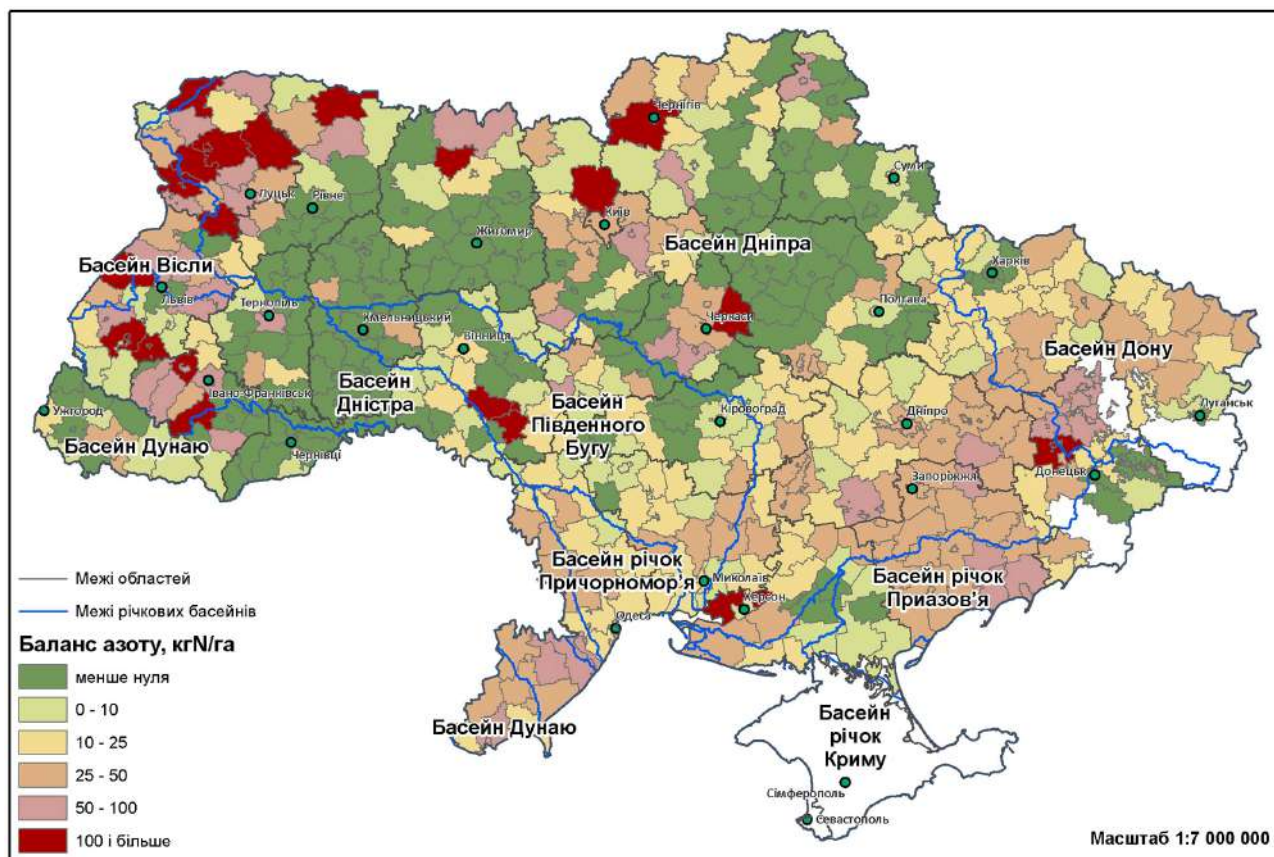


Рис. 1. Баланс нітрогену в ґрунтах на рівні окремих адміністративних районів України станом на 2018 р. (без території Криму та окремих районів Донецької і Луганської областей через відсутність інформації)
Укладачі: Н.М. Осадча, С.В. Білецька, Д.О. Клебанов.

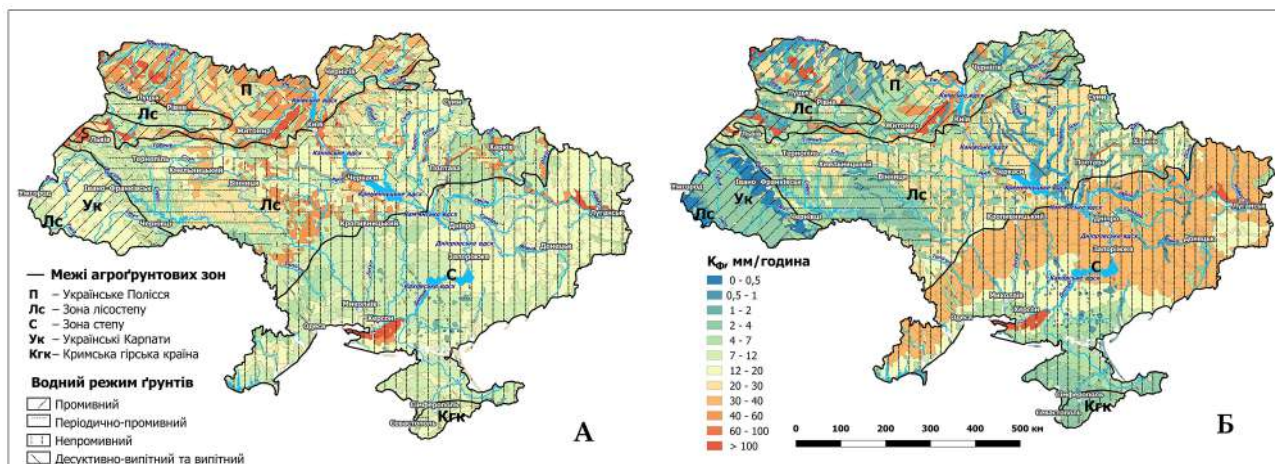


Рис. 2. Коефіцієнти фільтрації А – верхнього (горизонти А0, А1) та Б – нижнього шару (горизонти А2, В, С) ґрунтів України відповідно до зон агроґрунтового районування (П – Південно-західна частина зони мішаних лісів (Українське Полісся, П), Лс – Зона Лісостепу, С – Зона степу, Ук – Українські Карпати, Кгк – Кримська гірська країна). Штриховкою позначено водний режим ґрунтів
Укладач: В.В. Осипов [11].

Роль сезонного регулятора витрат води виконують підземні води глибоких горизонтів.

Хімічний склад ґрунтових вод залежить від водного режиму ґрунтів. У Поліссі, лісостеповій зоні, а також Українських Карпатах і Кримській гірській країні спостерігається промивний та періодично промивний водний режим ґрунту, сприятливий для вимивання хімічних компонентів у ґрунтові води. Непромивний тип поширений у районах з малою кількістю опадів і характерний для чорноземних і каштанових ґрунтів.

Отже, в основі виділення вразливих зон (ВЗ) лежить аналіз природних умов України з погляду ймовірності вимивання нітратних сполук із сільськогосподарських земель у водні об'єкти. З використанням значень балансу нітрогену і водного режиму та K_{ϕ} ґрунтів попередньо можна виділити три типи зон:

1) зони високої ймовірності забруднення вод, де за умов промивного й періодично промивного водного режиму спостерігається позитивний баланс нітрогену в ґрунтах;

2) зони потенційного забруднення вод, де за умов промивного й періодично промивного водного режиму спостерігається дефіцитний баланс нітрогену в ґрунтах;

3) зони короткострокового забруднення, де за умов непромивного режиму спостерігається позитивний баланс нітрогену в ґрунтах.

Критерії виділення вразливих зон

Критерії для виділення ВЗ чітко зазначені в Нітратній Директиві ЄС:

а) перевищення вмісту NO_3^- у призначених для питного постачання прісних поверхневих водах граничних вимог ДПВ, а саме $50 \text{ mgNO}_3^-/\text{dm}^3$;

б) перевищення вмісту NO_3^- у підземних водах $50 \text{ mgNO}_3^-/\text{dm}^3$;

в) наявність або очікувана поява в прісних водоймах, естуаріях, прибережних водах процесу евтрофікування.

Першими двома критеріями для виділення ВЗ є концентрація у воді нітратних сполук, солей нітрогенної кислоти, що містять однозарядний аніон NO_3^- . Завдяки здатності нітрогену набувати 9 валентних станів він виявляє в докількі надзвичайно високу міграційну здатність. У ґрунтах і природних водах нітроген може бути у вигляді органічних і неорганічних сполук. Переважна частина перших є інертною, натомість неорганічні сполуки відзначаються високою швидкістю трансформацій: споживання рослинами, сорбція,

мікробіальні перетворення. Останні стосуються розчинених форм, які в аеробних умовах зазнають дії мікробіологічного процесу нітрифікації. Він у два етапи забезпечує перехід іону амонію у NO_3^- ($NH_4^+ + 1,5 O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$ (*Nitrobacter*); $NO_2^- + 1/2 O_2 \rightarrow NO_3^-$ (*Nitrosomonas*). Швидкість нітрифікації значно перевищує швидкість зворотного процесу денітрифікації, який відбувається в анаеробних умовах, коли іони NO_3^- під впливом денітрифікуючих бактерій відновлюються до газоподібного нітрогену: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$.

У воді за низьких значень pH , Eh та температури накопичуються іони NH_4^+ , які є першими неорганічними продуктами біохімічного розкладання гідробіонтів. За високих значень pH , Eh та температури води створюються умови для домінування іонів NO_3^- , абсолютна концентрація яких буде залежати від асиміляції гідробіонтами в період вегетації. Іони NO_2^- в умовах природних вод є нестабільними [17].

Зважаючи на біогеохімічну нестійкість нітрогену для виділення ВЗ рекомендується враховувати не тільки концентрацію нітратних сполук, а сумарний вміст у воді форм неорганічного нітрогену ($N_{неорг}$) ($NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^-$). У такому випадку в перерахунку на нітроген граничне для виділення ВЗ значення вмісту $N_{неорг}$ буде становити $11,3 \text{ mg N}/\text{dm}^3$.

Іншим критерієм виділення ВЗ є наявність у водному об'єкті процесу евтрофікування, який являє собою збільшення первинної продуктивності екосистеми та накопичення в ній органічної речовини. Внаслідок цього виникає "цвітіння" води, зменшується біорізноманіття та погіршуються хімічні властивості води [18]. Процес евтрофікування в сучасний період набув глобального масштабу і є однією з важливих проблем захисту водних ресурсів. Якщо природне евтрофікування водних екосистем протікає повільно й не порушує їхньої стійкості, то інтенсивне землеробство призводить до евтрофного стану вод за декілька десятків років, тваринництво – за 30–40 років [19, 20]. Антропогенного евтрофікування найбільше зазнають континентальні води, але воно чітко простежується й у морях, що підтверджує глобальний характер процесу. З кінця 1980-х років до його дії додалися кліматичні зміни.

Рушійною силою евтрофікування є підвищений вміст у воді БЕ, які відіграють роль поживних речовин для розвитку автотрофів. Серед них домінуючу роль мають сполуки фосфору та нітро-

гену, для діатомових водоростей важлива наявність у воді силіцію. Для більшості прісноводних водоростей лімітуючим елементом евтрофікування є фосфор [21–25]. Для перехідних і прибережних вод більшу роль у процесі евтрофікування відіграє вміст нітрогену. Дослідження [19, 20, 26] показують, що окремо фосфор і нітроген значно менше стимулюють розвиток фітопланктону, ніж їхня спільна дія.

Слід зазначити, що у кожному об'єкті лімітуючий елемент є індивідуальним. Автори у праці [27] запропонували Індикатор потенціалу прісноводного евтрофікування (Indicator of Freshwater Eutrophication Potential (IFEP)). Він ґрунтується на молярному співвідношенні C:N:P:Si у складі прісноводних діатомових водоростей, що становить 106:16:1:40, і вимірює ступінь перевищення концентрацій нітрогену і фосфору над Si. На підставі IFEP можна зробити висновок про домінуючий тип водоростей у біомасі фітопланктону.

На основі викладеного можна зробити висновок, що для встановлення наявності у водних об'єктах евтрофікування мають бути використані сполуки нітрогену, фосфору й силіцію.

Підвищений вміст БЕ створює передумови для евтрофікування, однак виникнення цього процесу має складніший механізм. Вагому роль мають локальні характеристики: морфометрія, температура води, водообмін, співвідношення БЕ, наявність стратифікації, виникнення гіпоксії та інші. Водночас, на підставі широкого спектру даних встановлено, що у водних об'єктах, які містили $N_{\text{заг}} \leq 0,5 \text{ мгН/дм}^3$, процес евтрофікування не відзначався [28]. За вмісту у воді $N_{\text{заг}} 0,5\text{--}1,5 \text{ мгН/дм}^3$ спостерігається середній ризик евтрофікування, а за $N_{\text{заг}} > 1,5 \text{ мгН/дм}^3$ – високий [25, 28].

Втім, остаточний висновок про наявність евтрофікування можна зробити лише на підставі біологічних показників. І в цьому аспекті Нітратна Директива тісно пов'язана з ВРД, у специфікаціях якої для визначення “відмінного” та “доброго” екологічного стану вод має фіксуватися відсутність евтрофікування, а вміст БЕ – забезпечувати досягнення значень біологічних складових якості.

Найчутливішими до підвищеного вмісту біогенних елементів є показники водної флори – фітопланктон, фітобентос, макроводорості та вищі водянні рослини. За критерій відсутності евтрофікування має правити відповідність показників водної флори та вмісту біогенних елементів типоспецифічним характеристикам “доброго” екологічного стану. Водні масиви, які мають

“задовільний” стан за характеристиками водної флори й БЕ, можуть досягнути евтрофного стану в майбутньому. Про наявність процесу евтрофікування у водному масиві свідчить “поганий” і “дуже поганий” екологічний стан, встановлений за типоспецифічними характеристиками водної флори [29].

Застосування обґрунтованих нами критеріїв має свої особливості. Результати робіт, виконаних на малих дослідницьких водозборах, показали, що циркуляція нітрогену в прісноводних системах визначається геометрією річкової мережі та часом утримання в ній нітрогену [30, 31]. Найменші річки (1–3 за індексом Штрахлера) живляться завдяки поверхневому стоку і водами верхнього горизонту ґрунтових вод, а їхня екосистема має гетеротрофний обмін речовин. З огляду на плаский рельєф, улітку проточність таких річок різко знижується, що збільшує час утримання нітрогену й робить малі річки найбільш вразливими до впливу дифузного забруднення. Експериментальні дослідження в басейні р. Богуславка ($F = 11,2 \text{ км}^2$), розташованого в лісостеповій зоні України, також показали, що вміст сполук нітрогену в малих річках різко збільшується в меженний період навіть за відсутності інтенсивного землеробства (рис. 3).

Середні річки, індекс Штрахлера яких коливається в межах 4 – 7, меншою мірою залежать від стоку верхнього горизонту ґрунтових вод, а обмін речовини й енергії у їхніх екосистемах набуває автохтонного характеру. Первиннопродукенти споживають розчинений у воді нітроген, у результаті чого його концентрації у воді в період вегетації зменшуються. У великих річках з індексом Штрахлера > 7 гідравлічне й бічне розбавлення взагалі не впливає на вміст нітрогену, а його кругообіг визначається надходженням органічної речовини з верхніх ділянок. Викладене свідчить, що використання критерію $N_{\text{неорг}} > 11,3 \text{ мгН/дм}^3$ доцільне лише для річок з коефіцієнтом Штрахлера ≤ 5 . У річках, що мають цей коефіцієнт > 5 , вміст нітрогену у воді маскується біоспоживанням. Унаслідок цього вразливість таких річок до надходження нітратних сполук має встановлюватися на підставі евтрофікування.

Порядок розмежування зон, вразливих до забруднення нітратними сполуками

На підставі проведеного аналізу для практичного розмежування вразливих зон розроблено такий алгоритм.

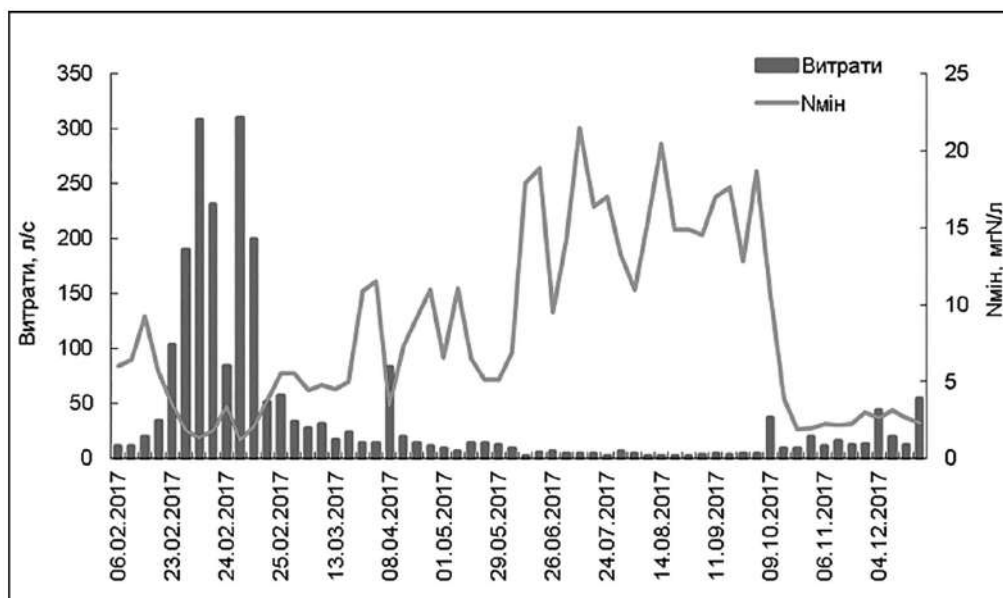


Рис. 3. Динаміка концентрацій мінеральних форм нітрогену у воді малого водозбору р. Богуславка, зайнятого приватними сільськогосподарськими угіддями, 2017 р.

- Вразливими зонами є ділянки водозбірної території, з яких відбувається змивання нітратних сполук у вже забруднені водні об'єкти або ті, що мають передумови бути ними забруднені найближчим часом. Одиницею просторового розрізнення ВЗ є масиви поверхневих та підземних вод (МПВ), встановлені на підставі типізації районів річкових басейнів.

- Виділення ВЗ проводиться у зонах, сприятливих для вимивання нітратних сполук, із застосуванням представлених вище критеріїв (вміст $N_{неорг}$ з граничним значенням 11,3 мгN/дм³ та наявність евтрофікування). Баланс нітрогену у ґрунті рекомендовано обчислювати на момент виділення або перегляду ВЗ, що за положенням НД має виконуватись кожні 4 роки.

- За ВЗ приймається територія річкового басейну, розташована нижче МПВ, у якому вміст $N_{неорг} > 11,3$ мгN/дм³. Якщо перевищення порогового значення встановлено на основній річці, до ВЗ включають всі МПВ до її впадіння у море/озеро. Якщо перевищення порогового значення встановлено на притоці, то ВЗ вважається тільки той МПВ, до якого відноситься ця притока. Підземні води являють собою площинні масиви, тому стосовно них можна застосовувати інтерполяцію для визначення концентрацій між точками одного масиву. Такий підхід надає можливість точнішого визначення меж ВЗ підземних вод.

Інформаційною основою для виділення ВЗ є дані моніторингу вод або результати моделювання.

Підготовлені бази даних мають бути систематизовані за басейновим принципом відповідно до гідрографічного районування України [32], а у межах кожного басейну – за пунктами спостережень, а також упорядковані у хронологічному порядку. Для первинного визначення ВЗ рекомендується застосовувати період щонайменше з 2000 р. до цього часу.

Досліджувані інгредієнти – концентрації мінеральних форм нітрогену ($N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$) та фосфору ($P-PO_4^{3-}$). Для кожного члену ряду в пункті спостережень розраховують значення сумарного $N_{неорг}$. У разі необхідності виконують перерахунок мінеральних форм нітрогену на нітроген за такими коефіцієнтами [33]: $NH_4^+ \rightarrow N = 0,777$; $NO_2^- \rightarrow N = 0,304$; $NO_3^- \rightarrow N = 0,226$.

В отриманих рядах первинних спостережень слід видалити всі нульові значення та точки спостережень з довжиною рядів < 5 років. За частоти спостережень діючої системи моніторингу 5-тирічні ряди мають містити не менше 20 членів ряду, що відповідає вимогам статистичної обробки інформації. Перед початком розрахунку рекомендується провести перевірку рядів даних на наявність грубих помилок з використанням критерію 3σ та видалити помилкові значення.

Розрахунок відповідності критерію $N_{неорг} > 11,3$ мгN проводиться на підставі статистичного аналізу з використанням непараметричних статистик, як це рекомендується документами Всесвітньої Метеорологічної Організації, ДПВ. Це

пояснюється тим, що ряди гідрохімічних даних найчастіше не прямують до певного теоретичного розподілу, а також стійкістю непараметричних статистик до значних відхилень у ряду даних. Найуживанішим є 95 перцентиль, який рекомендовано визначати за формулою Вейбулла, тоді як формула Excel значно занижує його значення:

$$r = 0,95(n+1), \quad (1)$$

де r – ранг ряду, значення якого відповідає 95 перцентилу $N_{неорг}(X_{95})$.

Якщо розрахована величина r не має цілочисельного значення, отриману величину X_{95} округляють до меншого цілого числа, а відповідні значення концентрацій цих рангів інтерполюють до значення X_{95} .

Для підземних вод, ряди спостережень яких короткі й недостатні для розрахунку перцентилу за формулою Вейбула, розраховують середню концентрацію у контрольній свердловині. Оскільки співвідношення між середнім значенням і 90% довірчим інтервалом у підземних водах завжди становить 1,16, порогове значення середньої концентрації не має перевищувати 43 мг $NO_3^-/дм^3$ (9,7 мгN/дм³).

Для виконання точніших оцінок розраховують довірчі 50% і 90% інтервали 95 перцентилу (ДІ 50%, ДІ 90%) з використанням біноміального розподілу. У зв'язку з тим, що ці розрахунки є надто громіздкими, варто звернутися до готових спеціалізованих таблиць [34, 35] або скористатися наближеним методом із заміщенням біноміального розподілу нормальним. У цьому випадку розрахунок довірчого інтервалу проводять за формулою 2:

$$p_m = p \pm u_p \sigma_p, \quad (2)$$

де p_m – довірчий інтервал для p , %;

p – 95 перцентиль;

u_p – процентна точка нормального розподілу для довірчої ймовірності P ;

$P_{90\%} = 1,65$, $P_{50\%} = 0,675$;

σ_p – стандартне відхилення 95 перцентилу.

$$\sigma_p \approx \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}}$$

Значення X_{95} у найближчому майбутньому визначають на підставі побудови тренду концентрацій мінеральних сполук нітрогену з використанням непараметричного тесту Манна-Кендалла [36, 37].

Оскільки біогенні елементи можуть надходити у водні об'єкти від точкових і дифузних джерел

у ВЗ виконують перевірку на можливість впливу точкового джерела. Для цього необхідно перевірити чи не знаходиться досліджуваний створ у межах зони змішування стічних і поверхневих вод. Створ повного змішування має бути зазначений у розрахункових нормах гранично-допустимих скидів (ГДС), або може бути розрахований самостійно за методом Караушева [38].

Для оцінювального судження можуть бути використані такі співвідношення, пов'язані з тим, що кінцевим продуктом мінералізації білкових сполук є амонійний нітроген, натомість у ґрунтовому покриві вміст амонійних сполук нітрогену мінімальний через їхню сорбцію, а найбільш мобільною формою є нітроген нітратів:

$NH_4^+ > NO_3^-$ – домінують точкові джерела;

$NH_4^+ < NO_3^-$ – домінують розподілені джерела;

$NH_4^+ = NO_3^-$ – рівномірний вплив різних джерел забруднення.

Розрахунок проводять щонайменше для 12 значень 1 року або за максимально багаторічний період. Для врахування сезонної варіабельності розрахунок слід проводити для медіани та 25 перцентилу.

Встановлення наявності евтрофікування

Відповідно до вищенаведеної критеріальної бази евтрофними масивами поверхневих вод вважаються такі, де спостерігається перевищення граничних значень типоспецифічних класифікацій для показників водної флори (фітопланктон, фітобентос, макроводорості, вищі водянні рослини) та БЕ (нітроген, фосфор).

Оскільки евтрофування являє собою процес, який контролюється низкою чинників і супроводжується змінами фізичних, хімічних та біологічних показників, загальний висновок про його наявність ґрунтується на аналізі присутності первинних і вторинних індикаторів цього процесу. До біологічних параметрів відносяться збільшення чисельності й біомаси водної флори, вмісту хлорофілу a , наявність змін видового складу водоростей та “цвітіння” води. До вторинних симптомів реакції екосистеми відносяться наявність гіпоксії, збільшення каламутності та кольоровості води, зміни величин pH і Eh . Загальний висновок про наявність евтрофікування роблять на підставі перевищення критеріїв первинних чинників та наявності обох або одного з двох параметрів реакції екосистеми.

До розроблення типоспецифічних класифікацій пропонується використовувати узагальнені

Таблиця 1

Середні характеристики озер, річок та прибережних морських територій за рівнем трофічного стану [19, 39]

	Трофічний стан	Нітроген заг., мгN/дм ³	Фосфор заг., мгP/дм ³	Хлорофіл а, мг/дм ³	Прозорість (за Секкі), м
Озера	Оліготрофні	<0,35	<0,010	<0,0035	>4
	Мезотрофні	0,35-0,65	0,01-0,03	0,0035-0,009	2-4
	Евтрофні	0,65-1,20	0,03-0,10	0,009-0,025	1-2
	Гіпертрофні	>1,20	>0,10	>0,025	<1
Прибережні води	Оліготрофні	<0,26	<0,010	<0,001	>6
	Мезотрофні	0,26-0,35	0,010-0,030	0,001-0,003	3-6
	Евтрофні	0,35-0,40	0,03-0,04	0,003-0,005	1,5-3
	Гіпертрофні	>0,40	>0,04	>0,005	<1,5
Річки				Хлорофіл а, планктонний	Хлорофіл а, придонний
	Оліготрофні	<0,7	<0,025	<0,010	<0,020
	Мезотрофні	0,7-1,5	0,025-0,075	0,010-0,030	0,020-0,070
	Евтрофні	>1,5	>0,075	>0,030	>0,070

характеристики для озер і річок та прибережних вод, наведені у таблиці 1.

Висновки

Застосування добрив створює потенційну небезпеку для водних об'єктів через їхнє змивання атмосферними опадами. З метою зменшення впливу сільськогосподарської діяльності на стан водних об'єктів та управління забрудненням вод від дифузних джерел було прийнято Нітратну директиву ЄС, впровадження якої в Україні включено до Угоди про асоціацію з Європейським Союзом.

Нітратна директива передбачає визначення зон, вразливих до забруднення вод нітратними сполуками від сільськогосподарських джерел, тобто тих частин водозбірних територій, стік з яких призводить до погіршення екологічного стану поверхневих і підземних вод.

Для реалізації завдань цієї директиви в Україні було розроблено методику визначення зон, вразливих до нітратного забруднення вод.

Попереднє розмежування зон проводять з врахуванням неоднорідності природних умов України та інтенсивності сільськогосподарського виробництва. Шляхом комбінування значень ве-

личини балансу нітрогену у ґрунтовому покриві та коефіцієнта фільтрації й водного режиму ґрунтів проводять просторове визначення 3-х типів вразливих зон. Найбільшу небезпеку для водних об'єктів становлять зони високої вразливості, які спостерігаються в межах територій з надлишком нітрогену в ґрунтах, що мають промивний і періодично промивний водний режим. За аналогічного водного режиму, але при дефіциті нітрогену в ґрунтовому покриві відзначається тип зони потенційної вразливості. В умовах непромивного режиму ґрунтів, незважаючи на позитивний баланс нітрогену, може виникати лише короткострокове забруднення вод під час великих злив.

На підставі аналізу вимог Нітратної директиви та особливостей геохімічного кругообігу сполук нітрогену у межах водозбірних територій для розмежування вразливих зон запропоновано використовувати такі критерії: вміст у воді неорганічних форм нітрогену та наявність у водному об'єкті процесу евтрофікування.

Для прийняття рішення про віднесення водозбірної території до вразливої зони вміст розчинених мінеральних форм нітрогену у малих річках (коефіцієнт Штрахлера <5) має задовольняти

умову $\geq 11,3$ мгN/дм³, а щодо підземних вод – $\geq 9,7$ мгN/дм³. У річках з коефіцієнтом Штрахлера ≥ 5 , водоймах, естуаріях та прибережних водах для встановлення вразливої зони застосовують критерій наявності процесу евтрофікування вод.

Запропоновану методику було розроблено в

Україні вперше; її буде використано для визначення зон, вразливих до забруднення вод нітратними сполуками від сільськогосподарських джерел, що входить до обов'язкових завдань підготовки Планів управління річковими басейнами відповідно до Водної рамкової директиви.

References [Література]

1. Grizzetti B., Bouraoui F., Aloe A. (2012). Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. *Global Change Biol.*, 18, 769 – 782. DOI.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x
2. Van Drecht G., Bouwman A.F., Harrison J., Knoop J.M. (2009). Global nitrogen and phosphate in urban wastewater for the period 1970 to 2050. *Global Biogeochem. Cycles*, 23, 4, GB0A03. doi.org/10.1029/2009gb003458
3. Khrisanov N.I., Osipov G.K. (1993). *Management of eutrophication of water bodies*. St. Petersburg, 279 p. [In Russian]. [Хрисанов Н.И., Осипов Г.К. Управление эвтрофированием водоемов. СПб, 1993. 279 с.]
4. Khilchevsky V.K. (1996). *The role of agrochemicals in the formation of water quality of the Dnieper basin*. Kyiv, 222 p. [In Ukrainian]. [Хильчевський В. К. Роль агрохімічних засобів у формуванні якості вод басейну Дніпра. Київ, 1996. 222 с.]
5. IARC (2006). *Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans / Ingested nitrates and nitrites*. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/94-nitratennitrite.pdf>
6. Nitrates, nitrites, and N-nitroso compounds (1981). The World Health Organization. 118 p. URL: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/38763>
7. Perelman A.I., Kasimov N.S. (1999). *Landscape geochemistry*. Moscow, 610 p. [In Russian]. [Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М., 1999. 610 с.]
8. Nosko B.S. (2013). *Nitrogenic soil regime and its transformation in agroecosystems*. Kharkiv, 130 p. [In Ukrainian]. [Носко Б.С. Нітрогенний режим ґрунтів і його трансформації в агроєкосистемах. Харків, 2013. 130 с.]
9. *Geographical encyclopedia of Ukraine: In 3 volumes. Vol.1.* (1989). Editorial Board: O.M. Marynych (responsible editor) and others. Kyiv, 265, 266. [In Ukrainian]. [Географічна енциклопедія України : в 3-х томах, Т. 1 / редкол.: О. М. Маринич (відпов. ред.) та ін. Київ, 1989. С. 265, 266.]
10. Voronkov P.P. (1963). Hydrochemical bases of local runoff isolation and methods of dismemberment of its hydrograph. *Meteorology and hydrology*, 8, 21 – 28. [In Russian]. [Воронков П.П. Гидрохимические основания выделения местного стока и способы расчленения его гидрографа. *Метеорология и гидрология*. 1963, №8. С. 21 – 28.]
11. Osypov V.V., Bigun O.M. (2020). Estimation of pedotransfer functions for determination of soil filtration coefficient of Ukraine. *Bulletin of Kharkiv V.N. Karazin University. Series Geology. Geography. Ecology*, 52, 68– 78. DOI: <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2020-52-05> [In Ukrainian]. [Осипов В.В., Бігун О. М. Оцінка педотрансферних функцій для визначення коефіцієнта фільтрації ґрунтів України. Вісник Харківського університету імені В.Н. Каразіна, Серія Геологія. Географія. Екологія. 2020. 52. С. 68 – 78. DOI: <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2020-52-05>]
12. Budal A., DeWalle D.R. (2009). Dynamics of stream nitrate sources and flow pathways during stormflows on urban, forest and agricultural watersheds in central Pennsylvania, USA. *Hydrological Processes*. Vol. 23, 3292-3305. Doi. org/10.1002/hyp.7423
13. Edwards P. J., Williard K. W.J. and Schoonover J. E. (2015). Fundamentals of Watershed Hydrology. *Journal of Contemporary Water Research & Education*. Iss. 154, 3 – 20.
14. Zaydelman F.R. (1987). *Land reclamation*. Moscow, 305 p. [In Russian]. [Зайдельман Ф. Р. Мелиорация почв. Москва, 1987. 305 с.]
15. Klaus J., & Jackson C. R. (2018). Interflow Is Not Binary: A Continuous Shallow Perched Layer Does Not Imply Continuous Connectivity. *Water Resources Research*, 54 (9), 5921–5932. DOI: <https://doi.org/10.1029/2018WR022920>
16. Tang J., Zhang B., Gao C., Zepp H. (2011). Subsurface lateral flow from hillslope and its contribution to nitrate loading in the streams during typical storm events in an agricultural catchment. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss*, 8, 4151-4193/ DOI: doi.org/10.5194/hessd-8-4151-2011
17. Osadchy V., Nabyvanets B., Linnik P., Osadcha N., Nabyvanets Ju. (2016). *Processes Determining Surface Water Chemistry*. Springer, 240 p.
18. Sirenko L.A., Gavrilenko M.Ya. (1978). *Blooming of water and eutrophication*. Kyiv, 232 p. [In Russian]. [Сиренко Л.А., Гавриленко М.Я. “Цветение” воды и эвтрофирование. Київ, 1978. 232 с.]
19. Dodds W.K. (2006). Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnol. Oceanogr.*, 51(1, part 2), 671 – 680.

20. Koplán-Dix I.S., Nazarov G.V., Kuznetsov V.K. (1985). *The role of mineral fertilizers in the eutrophication of land waters*. Leningrad, 184 p. [In Russian].
[Коплан-Дикс И.С., Назаров Г.В., Кузнецов В.К. Роль минеральных удобрений в эвтрофировании вод суши. Ленинград, 1985. 184 с.]
21. Correl D. L. (1999). Phosphorus: a rate limiting nutrient in surface waters. *Poultry Sci.*, 78, 674 – 682.
22. Hecky R.E., Kilham P. (1988). Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnology and Oceanography*, 33, 796 – 822.
23. Howarth R.W. (1988). Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 19, 898–910.
24. Smith V.H. (1998). Cultural eutrophication of inland, estuarine, and coastal waters. In: Pace M.L., Groman P.M. (Eds.) *Successes, Limitations and Frontiers in Ecosystem Science*. Springer, New York, 7 – 49.
25. Vollenweider R. A. (1976). Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Memorie dell' Istituto Italiana di Idrologia*. Iss. 33, 53 – 83.
26. Khatchinson D. (1969). *Limnology*. Moscow, 592 p. [In Russian].
[Хатчинсон Д. Лимнология. Москва, 1969. 592 с.]
27. Billen G., Garnier J. (2007). River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. *Mar. Chem.*, 106, 148 – 160. DOI: doi.org/10.1016/j.marchem.2006.12.017
28. Camargo J. A. and Alonso A. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment International*, 32, 831 – 849.
29. *Method of assigning a surface water massif to one of the classes of ecological and chemical states of a surface water massif, as well as assigning an artificial or significantly modified surface water massif to one of the classes of ecological potential of an artificial or significantly modified surface water massif*. (2019). Order of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine № 5 dated January 14, 2019. [In Ukrainian].
[Методика віднесення масиву поверхневих вод до одного з класів екологічного та хімічного станів масиву поверхневих вод, а також віднесення штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод до одного з класів екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод. Наказ Міністерства екології та природних ресурсів України № 5 від 14 січня 2019 р.]
30. Aubert A. H., Gascuel-Oudoux C., Gruau G., et al. (2013). Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 17, 1379–1391. DOI: doi.org/10.5194/hess-17-1379-2013
31. Neal C., Reynolds B., Norris D. et al. (2011). Three decades of water quality measurements from the Upper Severn experimental catchments at Plynlimon, Wales: an openly accessible data resource for research, modelling, environmental management and education. *Hydrological Processes*, 25 (24). 3818-3830. DOI: https://doi.org/10.1002/hyp.8191
32. Law of Ukraine On Amendments to Certain Legislative Acts of Ukraine Concerning the Implementation of Integrated Approaches to Water Resources Management on the Basin Principle. *Vidomosti Verkhovnoi Rady (VVR)*, 2016, 46, article 780. [In Ukrainian].
[Закон України “Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо впровадження інтегрованих підходів в управлінні водними ресурсами за басейновим принципом”. Відомості Верховної Ради (ВВР), 2016, № 46, стаття 780ю]
33. Osadchyi V.I., Nabyvanets B.Ī., Osadcha N.M., Nabyvanets Yu.B. (2008). *Hydrochemical reference book. surface waters of Ukraine. Hydrochemical calculations. Methods of analysis*. Kyiv, 265 p. [In Ukrainian].
[Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник. поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. Київ, 2008. 265 с.]
34. Bolshev L.N., Smirnov N.V. (1965). *Mathematical statistics tables*. Moscow, 464 p. [In Russian].
[Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. Москва, 1965. 464 с.]
35. Yanko Ya. (1961). *Mathematical and statistical tables*. Moscow, 380 p. [In Russian].
[Янко Я. Математико-статистические таблицы. Москва, 1961. 380 с.]
36. Hirsch R., Alexander R., Smith R. (1991). Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. *Water resource research*, Vol. 27, 5, 803 – 813.
37. The Guide to Hydrological Practices, 168, 6th Edition of WMO. URL: http://www.whycos.org/hwrrp/guide/russian/168_Vol_II_ru.pdf
38. *Methodological bases for assessing anthropogenic impact on the quality of surface waters*. (1981). Ed. A.V. Karashev. Leningrad, 175 p. [In Russian].
[Методические основы оценки антропогенного влияния на качество поверхностных вод / Под ред. А.В. Карашева. Ленинград, 1981. 175 с.]
39. *Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control* (1982). Paris, 154 p. DOI: doi.org/10.1002/iroh.19840690206

Стаття надійшла до редакції 29. 07. 2020