

УДК 556.114(282.247.32)

П. Н. Линник, А. А. Морозова, В. П. Осипенко

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕК И ВОДОЕМОВ БАССЕЙНА ДНЕСТРА В РЕТРОСПЕКТИВЕ И СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ¹

Обобщены результаты гидрохимических исследований р. Днестр, а также водотоков и водоемов бассейна Днестра в ретроспективе и современных условиях по основным гидрохимическим показателям, а именно: ионный состав, минерализация и жесткость воды, концентрация растворенного кислорода, биогенных (неорганические формы азота и фосфора) и органических веществ с учетом величин химического потребления кислорода (ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr}). Показано, что минерализация воды р. Днестр на различных ее участках увеличивается вниз по течению, что обусловлено одновременным воздействием как природных, так и антропогенных факторов. Установлено, что повышение минерализации воды происходит главным образом за счет увеличения концентрации ионов SO_4^{2-} и Cl^- и суммы ионов Na^+ и K^+ . Состояние кислородного режима р. Днестр удовлетворительное на всем ее протяжении. Однако в нижнем течении реки, ближе к устью, периодически наблюдается дефицит кислорода, что связано с эвтрофированием. На основании результатов исследований в летне-осенний период 2018 г. дана оценка современного экологического состояния воды р. Днестр по основным гидрохимическим показателям на участках, находящихся в различных экорегионах. Предпринята попытка определения референсных гидрохимических показателей для различных участков.

Ключевые слова: гидрохимические исследования, растворенный кислород, минерализация, биогенные и органические вещества, р. Днестр, водоемы Днестра, реки бассейна Днестра.

Днестр — вторая по размерам река Украины, протекающая по территории юго-западной части Украины и Молдовы. Свое начало берет на северных склонах Карпат (г. Чентиевка, высота 900 м), протекает в различных физико-географических зонах и впадает в Днестровский лиман. Общая протяженность реки составляет 1362 км, из них 662 км река протекает по территории Украины, 225 км — по территории Украины и Молдовы, а 475 км — лишь по территории Молдовы. Площадь бассейна Днестра — 72,1 тыс. км², из которых 73% находится в пределах Украины, а 27% — в пределах Молдовы. Средний расход воды в нижнем течении Днестра составляет 310 м³/с, объем годового стока оценивается в пределах 10 км³. Водосборная площадь

¹ Работа выполнена за счет бюджетной программы «Поддержка развития приоритетных направлений научных исследований» (КПКВК 6541230).

бассейна Днестра находится в густонаселенной урбанизированной территории [2, 3].

Река Днестр и ее притоки являются источником питьевого водоснабжения ряда городов Украины, в частности Львова, Ивано-Франковска, Черновцов, Одессы и некоторых других городов. В бассейне Днестра находятся предприятия по добыче нефти, газа и солей, а также развиваются другие отрасли промышленности и сельского хозяйства, влияющие на состояние водных ресурсов Днестра и его бассейна. Днестр относится к трансграничным рекам, поэтому его экологическое состояние постоянно находится в поле зрения исследователей Украины и Молдовы [5—9, 15].

Цель настоящей работы — обобщение результатов гидрохимических исследований Днестра, а также водотоков и водоемов его бассейна в ретроспективе и в современных условиях для оценки их экологического состояния с учетом основных гидрохимических показателей.

Материал и методика исследований. Пробы воды отбирали с поверхности горизонта (~ 0,5 м) и хранили в полиэтиленовых бутылках емкостью 1,0—1,5 дм³ (карта схема водных объектов бассейна Днестра с указанием мест отбора проб приведена на рисунке 1). На месте отбора проб определяли концентрацию растворенного кислорода и pH воды, для чего использовали мультифункциональный прибор AZ-86031².

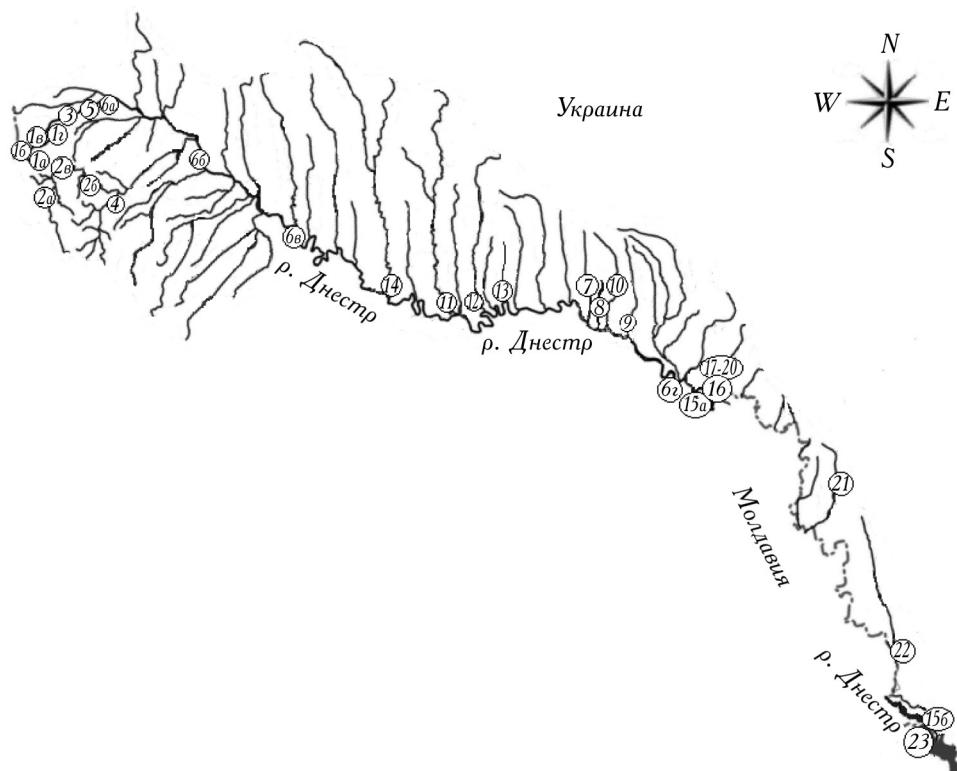
В лабораторных условиях пробы воды подвергали фильтрации с использованием мембранных фильтров Sypor (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. Концентрацию главных ионов, неорганических форм азота и фосфора определяли в фильтратах воды с помощью общепринятых в гидрохимических исследованиях методик [1]. Содержание органических веществ устанавливали по величинам химического потребления кислорода (ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr}), определяемого в соответствии с методиками, изложенными в [13].

Результаты исследований и их обсуждение

Настоящая работа состоит из двух частей, в первой из которых рассматриваются имеющиеся в литературе данные о гидрохимических исследованиях Днестра, проводившихся ранее различными исследователями. Во второй части изложены результаты исследований химического состава воды этой реки, а также некоторых других рек и водоемов бассейна в летне-осенний период 2018 г.

Анализ результатов ретроспективных исследований химического состава воды р. Днестр и его приток. Химический состав воды Днестра изучался в различные периоды многими исследователями. Полнота и глубина результатов этих работ отличаются между собой и, кроме того, в них зачастую

² Авторы выражают благодарность Е. Н. Летицкой за отбор проб воды и за предоставленные данные по содержанию кислорода, а также В. А. Жежере за помощь в составлении карты-схемы.



1. Карта-схема водных объектов бассейна Днестра с указанием станций отбора проб воды в июле — октябре 2018 г.: 1, 6, 15 — р. Днестр (1a — исток реки, 1б — выше с. Волчье, 1в — в пределах с. Днестрик, 1г — выше с. Головецко; 6а — выше с. Калинов, 6б — выше с. Журавно, 6в — выше с. Нижнев, 6г — выше с. Оксановка; 15а — выше с. Великая Кошица, 15б — выше с. Маяки); 2 — р. Стрый (2а — выше с. Ропавское; 2б — выше с. Долгое; 2в — ниже г. Турка / выше с. Исаи); 3 — р. Линника; 4 — р. Опир (выше с. Побук); 5 — р. Кремлянка (вблизи с. Воля); 7 — р. Теребиж; 8 — р. Караен (выше с. Дружба); 9 — р. Немея (выше с. Немея); 10 — р. Лядова (выше с. Котюжаны); 11 — р. Збруч (выше с. Кудринцы); 12 — р. Смотрич (выше с. Черче); 13 — р. Тэрнава (≈ 500 м от устья); 14 — р. Серет (выше с. Монастырок); 16 — р. Ольшанка; 17 — р. Горичанка; 18 — р. Марковка; 19 — р. Нетребовка (выше с. Нетребовка); 20 — р. Яланка (выше с. Яланец); 21 — Ягорлыкское водохранилище; 22 — Кучурганское водохранилище; 23 — Днестровский лиман.

приведены данные, полученные на различных участках реки и устьевой области.

Отдельные гидрохимические исследования Днестра и его притоков относятся к 50-м—60-м годам прошлого столетия, о чем свидетельствуют соответствующие научные публикации и приведенные в них результаты. Большая их часть обобщена и отражена в монографии «Гидробиологический режим Днестра и его водоемов», изданной в 1992 р. [2]. По результатам этих исследований отмечалось, что химический состав днестровской воды остается в относительно сохраненном состоянии лишь на горном участке реки. Ниже по течению он трансформируется вследствие поступления в реку промышленных, коммунальных и сельскохозяйственных сточных вод, приводя к существенному ухудшению качества воды. Авторами показано, что гидрохимический режим верхнего течения реки неоднороден на раз-

личных участках, что обусловлено, прежде всего, флюктуациями в содержании растворенных газов и целого ряда химических ингредиентов. Тем не менее, по классификации О. А. Алекина [1] вода р. Днестр относится к гидрокарбонатному классу кальциевой группы второго типа с умеренной минерализацией в пределах 200—500 мг/дм³.

Отдельные составляющие гидрохимического режима верхнего участка Днестра рассмотрены с учетом результатов исследований, проведившихся в конце 70-х и в начале 80-х годов прошлого столетия. Показано, что в тот период концентрация растворенного в воде кислорода находилась в интервале 8,6—13,1 мг/дм³, что составляет 96—137% насыщения. В горных притоках Днестра содержание O₂ варьировало в пределах 9,1—14,7 мг/дм³, что составляет 102—126% насыщения им воды. Максимальная концентрация растворенного кислорода на этом участке реки и ее горных притоков проявляется весной и осенью. Вода верхнего Днестра и его притоков характеризовалась сравнительно невысокими показателями pH — 7,2—7,8 [2]. Величина химического потребления кислорода (ХПК_{Mn}) находилась в пределах 3,6—13,4 мг O/дм³. Среди неорганических форм азота в воде верхнего Днестра доминировала его аммонийная форма (NH₄⁺), концентрация которой составляла 0,29—0,83 мг N/дм³. Показано, что прохождение весенних и летних паводков приводит к повышению величины химического потребления кислорода до 24,1 мг O/дм³ и аммонийного азота — до 1,33 мг N/дм³. Вместе с тем, минимальная концентрация форм неорганического азота (аммонийной и нитратной) отмечалась, как правило, в летний период и была обусловлена влиянием гидробиологического фактора, а именно уровнем развития и жизнедеятельности гидробионтов. Концентрация нитрат-ионов (NO₃⁻) варьировала в пределах 0,1—0,9 мг N/дм³. Содержание неорганического фосфора (Р_{неогр}) в воде верхнего течения Днестра было сравнительно невысоким — 0,010—0,054 мг/дм³.

Значительное внимание в данной работе уделено обобщению результатов исследований, касающихся гидрохимического режима нижнего течения р. Днестр. Показано, что минерализация воды в период 1985—1988 гг. составляла 459—650 мг/дм³, с увеличением в марте 1985 г. в районе с. Маяки до 823 мг/дм³. Вода нижнего Днестра также относится к гидрокарбонатному классу кальциевой группы второго типа. Содержание растворенного кислорода в воде этого участка реки составляло 4,7—14,0 мг/дм³, что соответствует 55—131% насыщения. Величина pH воды менялась в пределах 7,1—8,2. Максимальная концентрация неорганических форм азота, в частности NH₄⁺ и NO₃⁻, составляла 1,0 мг N/дм³, а Р_{неогр} — 0,2 мг/дм³. Показатели ХПК оставались сравнительно невысокими — 2,4—6,0 мг O/дм³ (ХПК_{Mn}) и 9,8—35,5 мг O/дм³ (ХПК_{Cr}).

Следует отметить, что комплексные гидроэкологические исследования р. Днестр от истока до устья проводились крайне редко. В августе — сентябре 1995 г. состоялась украинско-молдавская экспедиция «Днестр-95», целью которой было исследование основных систем реки такой направленности и оценка ее экологического состояния. Результаты исследований были обобщены в монографии коллектива авторов «Экологическое состояние реки Днестр», опубликованной в 1998 г. [15]. Исследованиями были охвачены

Гидрохимия

верхний участок Днестра, средний участок вместе с Днестровским, буферным и Дубоссарским (Молдова) водохранилищами, а также нижний участок реки до с. Маяки вместе с р. Бык (Молдова). Река была условно разделена на участки: верхний, находящийся выше плотины Днестровского водохранилища; средний, состоящий из четырех экосистем: Днестровского, буферного, Дубоссарского водохранилища и речного русла, соединяющего их; нижний, расположенный ниже плотины Дубоссарского водохранилища и объединяющий экосистемы разного типа — речные русла, водно-болотные массивы с пойменными озерами, протоками и затонами.

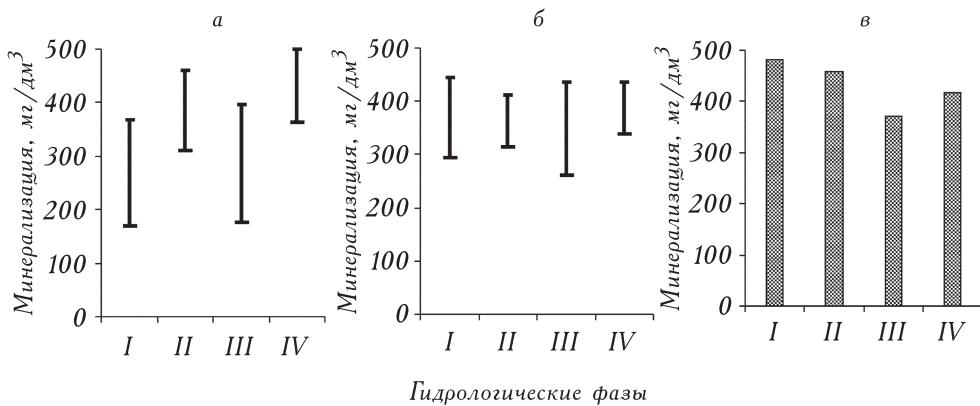
В период исследований минерализация воды в верхнем течении р. Днестр менялась от 255 до 570 мг/дм³, в Днестровском и буферном водохранилищах она составляла 324—454 мг/дм³, а в среднем и нижнем течении — соответственно 390—457 и 353—462 мг/дм³. Минерализация воды Дубоссарского водохранилища варьировала в пределах 398—467 мг/дм³.

Состояние кислородного режима в период исследований было удовлетворительным. В верхнем течении Днестра концентрация О₂ находилась в пределах 10,1—13,7 мг/дм³, что соответствовало 153,0—168,4% насыщения. Высокий уровень кислорода в воде связывали с процессами атмосферной аэрации и фотосинтетической реаэрации. В Днестровском водохранилище диапазон концентрации О₂ был шире — 5,4—13,0 мг/дм³ (63,7—152,4% насыщения), а в буферном водохранилище был отмечен дефицит кислорода — 6,4 мг/дм³, или 64,8% насыщения. В воде среднего и нижнего участков концентрация О₂ не превышала 6,0—7,1 мг/дм³ (62—82% насыщения), что объяснялось неблагоприятными метеорологическими условиями и недостаточной фотосинтетической активностью фитопланктона.

Вода Днестра по всей его протяженности характеризовалась сравнительно невысоким содержанием как органических, так и биогенных веществ. Так, величины ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr} менялись в пределах соответственно 3,0—8,1 и 6,2—23,1 мг О/дм³. Даже в водохранилищах Днестра они оказались довольно низкими. В воде верхнего участка р. Днестр содержание аммонийного и нитратного азота варьировало от следовых количеств до 1,05 мг N/дм³ и от 0,06 до 0,76 мг N/дм³. На других участках реки концентрация NH₄⁺ была еще ниже, а NO₃⁻ — немного увеличивалась. Содержание неорганического фосфора также отличалось невысокими показателями, лишь в нижнем Днестре его концентрация немного возрастила — до 0,040—0,058 мг/дм³.

Приведены также данные о содержании тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Pb и Cd), которое оказалось невысоким, за исключением цинка, свинца и железа. Концентрация этих металлов находилась в широких пределах: Zn — 0,0—228,8 мкг/дм³, Pb — 1,2—38,1 и Fe — 0,0—457,2 мкг/дм³. Наименьшие концентрации исследованных тяжелых металлов характерны для верхнего участка Днестра.

Заслуживает внимания обобщение результатов гидрохимических исследований р. Днестр и ее притоков за период 1994—2012 гг. в монографии коллектива авторов «Гідрохімічний режим та якість поверхневих вод басейну Дністра на території України», опублікованої в 2013 г. [3]. В ней дана ха-



2. Минимальные и максимальные усредненные показатели минерализации воды р. Днестр в различные гидрологические фазы, 1994—2012 гг. Здесь и на рис. 2—6: а — верхний; б — средний; в — нижний участки; I — весеннееводное половодье; II — летне-осенняя межень; III — летне-осенние паводки; IV — зимняя межень.

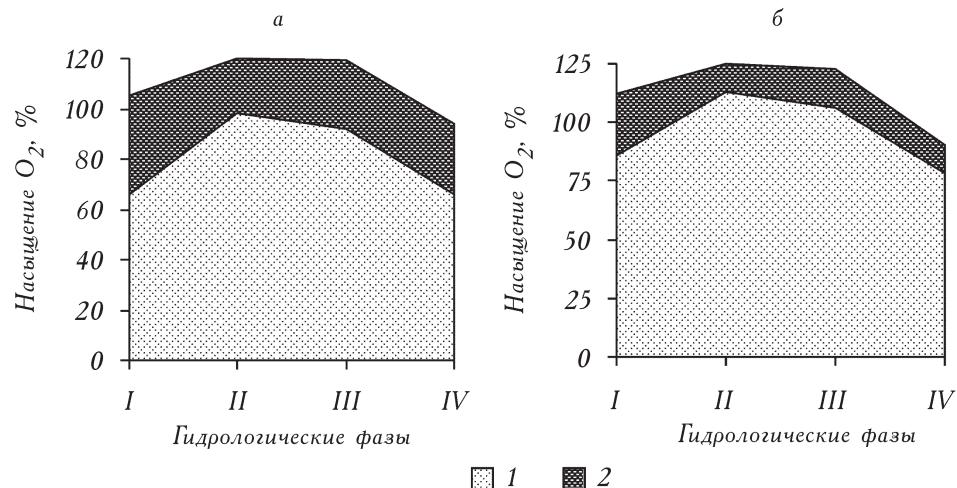
рактеристика гидрохимического режима и качества воды трансграничного бассейна Днестра в пределах Украины в различные гидрологические фазы. Показаны различия в формировании гидрологического и гидрохимического режима в горной и равнинной частях бассейна и в некоторых притоках Днестра. Усредненные концентрации отдельных составляющих гидрохимического режима представлены нами в графической форме.

Было установлено, что минерализация воды Днестра на различных его участках увеличивается вниз по течению (рис. 2). Особенно это становится заметным для минимальных показателей. Наибольшие флюктуации минерализации воды характерны для верхнего участка — 169—501 мг/дм³. На среднем участке минерализация воды изменялась от 262 до 445 мг/дм³, а на нижнем — от 372 до 481 мг/дм³.

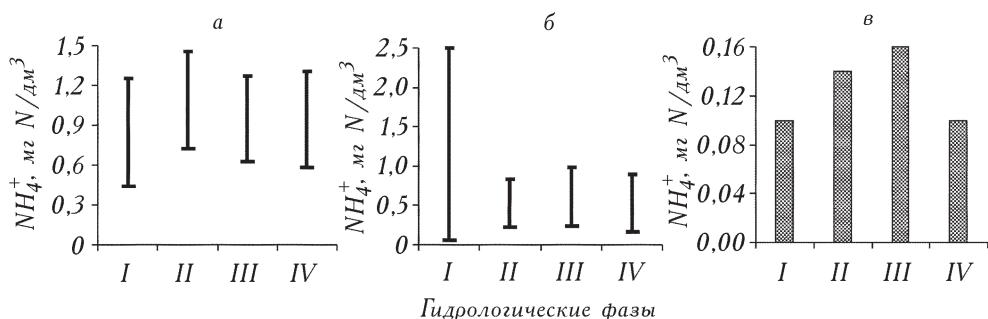
Состояние кислородного режима Днестра было удовлетворительным на всем протяжении реки, поскольку нижние величины насыщения воды кислородом не опускались ниже 60% насыщения (рис. 3).

Ранее нами было отмечено, что среди неорганических форм азота доминировал аммонийный азот [2]. Однако в рассматриваемой монографии [3] показано, что концентрации как аммонийного, так и нитратного азота оказались сопоставимыми (рис. 4, 5). Лишь в нижней части Днестра содержание ионов NO_3^- было намного выше. Концентрация неорганического фосфора оказалась намного ниже в верхнем течении реки и возросла примерно в 3—4 раза — в среднем и нижнем (рис. 6). Заметных колебаний в содержании $P_{\text{неорг}}$ при изменении гидрологических фаз не выявлено.

Концентрация общего железа существенно отличалась на различных участках реки. Максимальной она была в воде верхнего участка Днестра (0,10—0,84 мг/дм³), а вниз по течению снижалась до минимума и не превышала 0,014—0,08 мг/дм³.



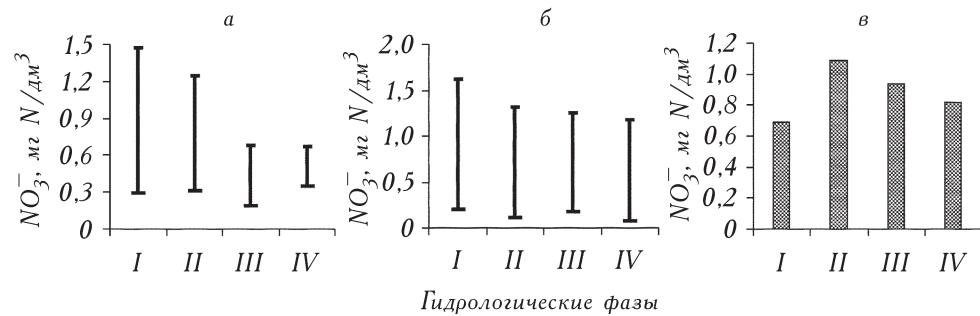
3. Минимальные (1) и максимальные (2) усредненные показатели насыщения кислородом воды р. Днестр в различные гидрологические фазы, 1994—2012 гг.



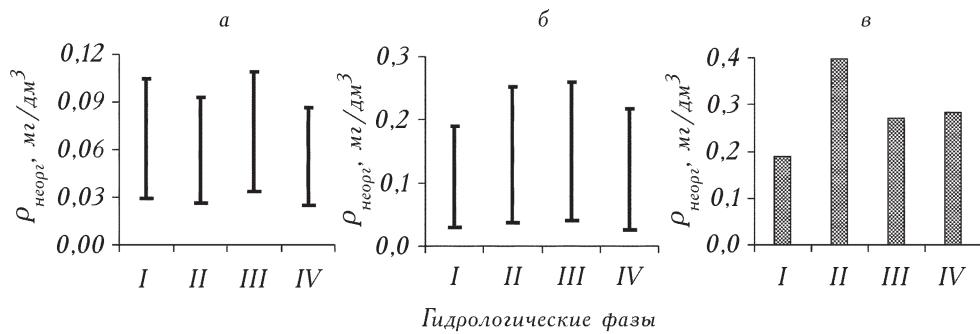
4. Минимальные и максимальные усредненные показатели содержания аммонийного азота в воде р. Днестр в различные гидрологические фазы, 1994—2012 гг.

О содержании органических веществ в воде Днестра на различных его участках можно судить по величинам ХПК_{Cr}. Как не удивительно, но наибольшие величины концентрации органических веществ были отмечены в воде верхнего течения реки. В воде среднего течения они оказались примерно в 1,5 раза ниже (рис. 7).

Гидрохимический режим отдельных участков р. Днестр изучался в различные годы и представлен в ряде научных публикаций. Это касается прежде всего нижнего участка реки, экологическое состояние которого было оценено в начале 90-х годов прошлого столетия [9]. Основанием для этой оценки послужили результаты гидрохимических исследований, проведенных в период с 1940 г. по 1991 г. Показано, что до зарегулирования Днестра минерализация воды в низовье была сравнительно невысокой — 278—486 mg/dm^3 . Строительство Дубоссарского водохранилища в 1954 г. мало по-

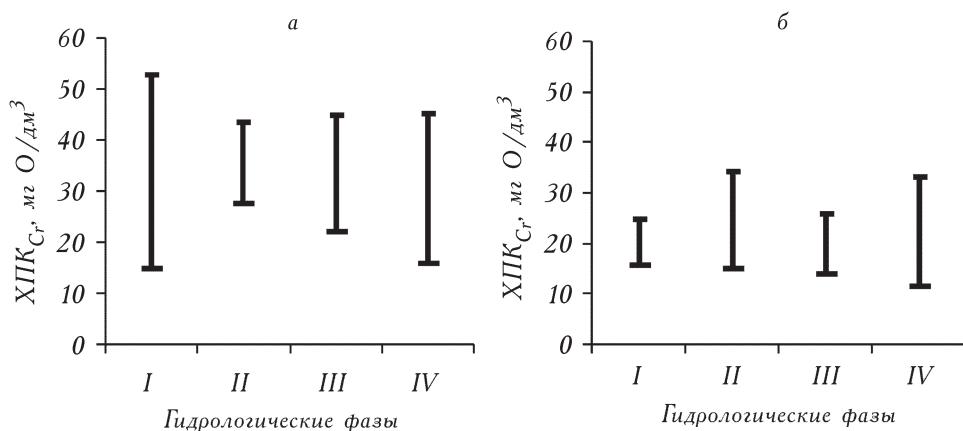


5. Минимальные и максимальные усредненные показатели содержания нитратного азота в воде р. Днестр в различные гидрологические фазы, 1994—2012 гг.



6. Минимальные и максимальные усредненные показатели содержания неорганического фосфора в воде р. Днестр в различные гидрологические фазы, 1994—2012 гг.

влияло на минерализацию воды нижнего участка, которая оставалась в пределах 394—462 мг/дм³. В то же время с возрастанием антропогенного влияния на реку минерализация воды увеличивалась и в 1991 г. достигла 396—700 мг/дм³ (в среднем 509 мг/дм³). При этом заметным было повышение содержания ионов SO₄²⁻ и суммы ионов Na⁺ и K⁺, что может быть свидетельством, с одной стороны, влияния антропогенной составляющей, а с другой — изменением физико-географических условий бассейна реки. Минерализация воды в нижнем течении Днестра оказалась примерно на 14% большей, чем в 1950-е годы. Это стало характерным и для других водных объектов южного региона. Состояние кислородного режима нижнего участка реки во все периоды исследований оставалось удовлетворительным, а величина pH воды менялась в пределах 6,2—8,2, с некоторым возрастанием (до 7,6—8,5) в 1990-е годы. Отмечено также увеличение концентрации неорганических форм азота. Так, в 90-х годах содержание в воде NH₄⁺ составляло 0,008—0,7 мг N/дм³, NO₃⁻ — 0,018—4,65 мг N/дм³. Концентрация P_{неорг} не претерпела существенных изменений по сравнению с 50-ми годами прошлого столетия и оставалась в пределах 0,021—0,31 мг/дм³. Показатели ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr} составляли соответственно 3,2—13,3 и 8,0—52,0 мг O/дм³. Приведены также данные о содержании целого ряда специфических загрязняющих веществ (тяжелые металлы, нефтепродукты, фенолы, СПАВ, хлорогранические пестициды).



7. Минимальные и максимальные усредненные показатели ХПК_{Cr} для воды р. Днестр в верхнем (а) и среднем (б) течении в различные гидрологические фазы, 1994—2012 гг.

С учетом комплекса гидрофизических, гидрохимических и гидробиологических показателей эколого-санитарной классификации [11], которая впоследствии стала основой для разработки нормативного документа [10], был проведен анализ динамики интегрального показателя качества воды в низовье Днестра и сделан вывод, что на протяжении более чем 40 лет его средние величины соответствовали 3-му классу («удовлетворительной чистоты»). Однако с 1960-х по 1990-е годы нижний участок Днестра перешел к классуeutroфных вод. По содержанию в воде неорганических и органических веществ токсического действия вода нижнего течения Днестра оценивалась как загрязненная (класс 4) и грязная (класс 5).

Гидрохимический режим среднего участка Днестра, включая Дубоссарское водохранилище, изучался в 2005—2006 гг. сотрудниками Молдавского государственного университета [7]. Было установлено, что минерализация воды в реке в период исследований менялась в пределах 257—417 мг/дм³, а в водохранилище — от 252 до 430 мг/дм³. Жесткость воды составляла соответственно 3,5—4,8 и 3,4—4,4 ммоль-экв/дм³. Ионный состав воды в реке и водохранилище был таким (мг/дм³): Ca²⁺ — 30—70 и 24—63, Mg²⁺ — 9,3—30,4 и 10,0—31,6, сумма ионов Na⁺ + K⁺ — 0,2—42,5 и 1,2—42,0, HCO₃⁻ — 95—189 и 110—195, SO₄²⁻ — 45,0—76,8 и 33,6—82,0, Cl⁻ — 29,4—52,5 и 27,6—37,0. Позже были измерены показатели ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr} для воды нижнего течения Днестра и его притоков [6]. Усредненные величины их составляли соответственно 5,44 ± 0,76 — 6,18 ± 1,08 и 9,41 ± 1,15 — 11,2 ± 1,68 мг О/дм³ (ХПК_{Mn}), 14,74 ± 1,73 — 22,8 ± 2,88 и 30,0 ± 9,92 — 34,96 ± 7,39 мг О/дм³ (ХПК_{Cr}).

Во время украинско-молдавской экспедиции по всему Днестру, которая состоялась летом 2011 г., было установлено, что величина pH воды варьировалась от 7,64 до 8,34, а концентрация растворенного кислорода снижалась от 9,2 (исток реки) до 5,5 мг/дм³ (Днестровское водохранилище) [8]. Величина ХПК_{Cr}, напротив, увеличивалась от 6,0 до 35,0 мг О/дм³ соответственно от истока к устью реки. Концентрация аммонийного азота в воде верхнего уча-

стка составляла 0,2—0,33 мг N/дм³, в нижнем бьефе Дубоссарской плотины она немного возросла (до 0,56 мг N/дм³), а далее вниз по течению снижалась до следовых концентраций. Установлена тенденция постепенного увеличения содержания нитратного азота от практически следовых концентраций (верхний участок) до 0,56—0,88 мг N/дм³ (Днестровское водохранилище), с максимумом 1,65 мг N/дм³ в воде нижнего течения (с. Паланка). Такая же пространственная закономерность была характерна и для содержания P_{неорг}, которое увеличивалось соответственно от 0,004 до 0,05 мг/дм³.

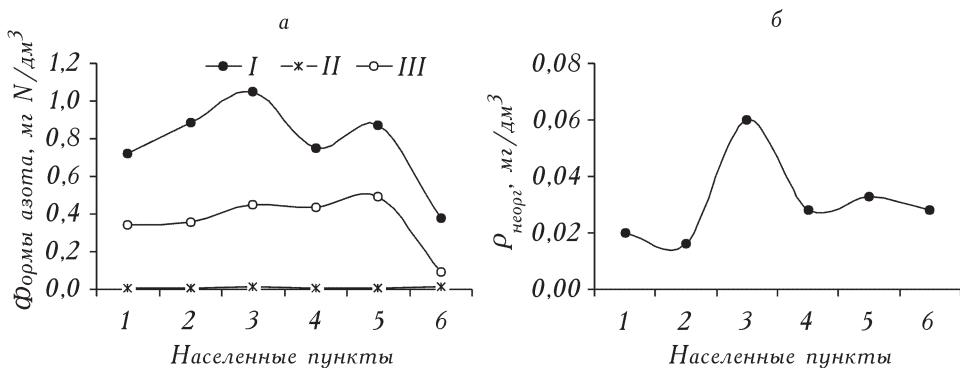
Гидролого-гидрохимические исследования рек бассейна Днестра рассмотрены в работе [4], в которой отмечено, что химический состав днестровской воды не претерпел заметных изменений лишь на горном участке реки. Изменение качества воды наблюдается вниз по течению, что обусловлено в значительной степени влиянием антропогенного фактора и сменой физико-географических условий. Установлено, что вниз по течению Днестра происходит смена класса речных вод от гидрокарбонатно-кальциевого с низкой минерализацией в предгорье до гидрокарбонатно-сульфатного в нижней, равнинной части бассейна, с увеличением минерализации.

Исследованию биогенных веществ в воде верхнего участка р. Днестр посвящена работа [14]. В частности, было установлено, что концентрации аммонийного и нитратного азота, а также неорганического фосфора вначале увеличиваются вниз по течению реки, а затем вблизи г. Могилева-Подольского существенно снижаются (рис. 8).

Авторами работы определена доля референсной и антропогенной составляющих в фактических концентрациях неорганических форм азота и фосфора. Оказалось, что референсная составляющая в концентрации аммонийного азота составляет 81,6—99,4%, нитратного азота — 82,2—91,2%, неорганического фосфора — 75,0—90,9%. Следовательно, антропогенная составляющая является незначительной в формировании фактических концентраций неорганического азота и фосфора в воде верхнего течения Днестра.

Гидрохимическая характеристика р. Днестр на территории Молдовы рассмотрена в работе [5]. Предельные и усредненные ежегодные показатели химических ингредиентов воды р. Днестр за многолетний период (1995—2006 гг.) содержатся в Гидрохимическом справочнике [12]. Однако они относятся ко всей реке без разделения ее на отдельные участки, поэтому с этой точки зрения малоинформативны. Можно проследить лишь временные изменения их концентрации.

Анализ результатов исследований химического состава р. Днестр и его притоков в современных условиях. Основной целью исследований была оценка экологического состояния Днестра на всем его протяжении и его притоков по ряду гидрохимических показателей, таких как pH воды, растворенный кислород, главные ионы и минерализация воды, неорганические формы азота и фосфора, а также органические вещества с учетом величин ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr}. При этом важно было проследить динамику перечисленных показателей вниз по течению реки с учетом определенных экорегион-



8. Концентрация неорганических форм азота (а) и фосфора (б) в воде верхнего течения Днестра [14]. 1—6 — населенные пункты: с. Стрелки, г. Самбор, г. Роздол, г. Галич, г. Залещики, г. Mogилев-Подольский; I, II, III — соответственно NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- .

нов. Результаты проведенных исследований на р. Днестр, реках и водоемах его бассейна представлены в таблицах 1 и 2.

Река Днестр. Кислородный режим р. Днестр в период проведения исследований был в основном удовлетворительным, за исключением нижнего течения, где заметным был дефицит кислорода, а степень насыщения им воды снижалась до 7,1% (рис. 9). Усредненные показатели pH воды изменялись от 7,60 (экорегион Карпаты) до 7,96 (экорегион Понтийская провинция), что в целом соответствует результатам многолетних исследований, которые проводились ранее.

Минерализация воды Днестра имела тенденцию постепенного нарастания от истока реки к устью, то есть в экорегионе Карпаты она была наименьшей и достигла своего максимума в экорегионе Понтийская провинция (рис. 10). Повышение минерализации воды происходит главным образом за счет увеличения концентрации ионов HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- (см. табл. 1). Жесткость воды оставалась практически неизменной на всем протяжении реки, с незначительным повышением вниз по течению. Она варьировала в среднем от 3,46 до 3,62 ммоль-экв/дм³. В то же время, соотношение между ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} менялось на различных участках реки.

Возрастание минерализации воды от истока Днестра к его устью обусловлено одновременным воздействием факторов различной природы. С одной стороны, это различные условия формирования химического состава воды и гидрометеорологические факторы, вследствие которых река переходит на подземный тип питания, а с другой, существенное возрастание влияния антропогенной составляющей на реку. Разграничить влияние этих факторов очень сложно, а тем более оценить вклад каждого из них в формирование химического состава воды в целом и режим главных ионов, в частности.

Среди неорганических форм азота доминирует аммонийная, концентрация которой возрастает вниз по течению, достигая своего максимума в эко-

1. Концентрация гидрокарбонатных, хлоридных и сульфатных ионов, неорганических форм азота и фосфора, жесткость и минерализация воды рек и водоемов бассейна Днестра, находящихся в различных экорегионах, июль — октябрь 2018 г.

Станция отбора проб	Реки и водоемы	HCO ₃ ⁻			Cl ⁻			SO ₄ ²⁻			$\Sigma_{\text{гр}}$ МП/Дм ³	NO ₂ ⁻ Мг N/Дм ³	NO ₃ ⁻ Мг N/Дм ³	NH ₄ ⁺ Мг N/Дм ³	P _{неорг} МП/Дм ³
		Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³	Мг/Дм ³					
Экорегион Карпаты															
1.	р. Днестр	1028 – 160,5	7,8 – 10,1	9,5	43,2 – 75,8	60,11	247,6	0,013	0,008 – 0,038	0,018	0,220 – 0,275	0,256	0,015 – 0,025	0,021	
2.	р. Стрый	85,2 – 115,3	7,6 – 12,7	104,7	60,5 – 93,1	68,3	242,0	0,007	0,004 – 0,012	0,009	0,220 – 0,455	0,298	0,006	0,025	
3.	р. Линника	145,4	15,2		62,4		233,2	0,006		0,014		0,255		Н. О.	
4.	р. Опир	90,3	10,1		69,2		298,7	0,008		0,013		0,295		0,02	
5.	р. Кремлянка	152,9	20,3		100,8		374,8	0,006		0,012		0,255		0,02	
Экорегион Восточные равнины															
6.	р. Днестр	1028 – 145,4	15,2 – 38,0	115,3	73,9 – 90,2	24,8	81,6	307,3	0,024	0,026 – 0,032	0,026 – 0,076	0,230 – 0,360	0,299	0,02 – 0,092	0,051
7.	р. Теребиж	240,7	25,3		93,1		483,6	0,006		0,029		0,455		0,065	
8.	р. Караец	245,7	25,3		53,8		435,2	0,008		0,087		0,33		0,052	
9.	р. Немея	210,6 – 228,2	25,3 – 24,8		32,6 – 53,8		363,3 – 408,6	0,025 – 0,105		0,031 – 0,075		0,315 – 0,360		0,05 – 0,077	
10.	р. Яловая	168,0 – 193,1	31,8 – 33,6	180,5	67,2 – 110,4	25,1	43,2	386,1	0,065	0,054	0,054	0,338	0,064	0,075 – 0,082	0,079
11.	р. Збруч	190,5	30,4		96,0		425,9	0,017		0,023		0,525		0,045	
12.	р. Смотрич	198,1	25,3		68,2		384,2	0,013		0,042		0,40		0,057	
13.	р. Тэрнава	95,3	25,3		94,1		299,8	0,044		0,031		0,315		0,037	

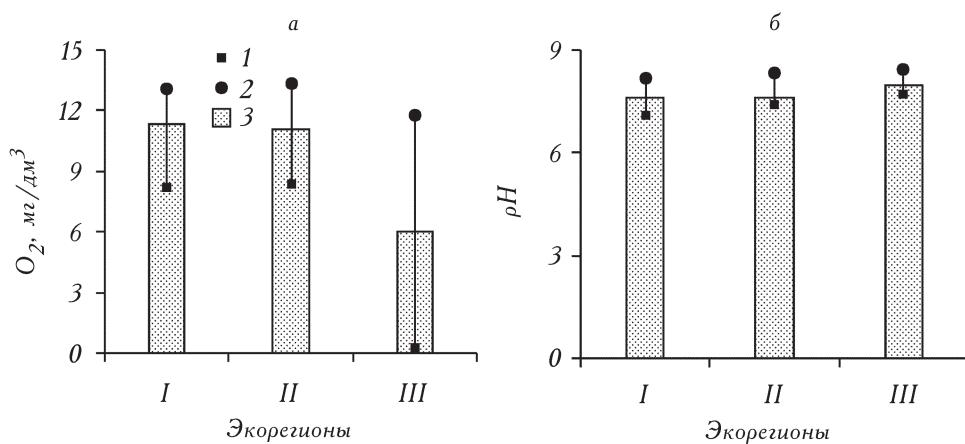
Продолжение табл. 1

Станции отбора проб	Реки и водоемы	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	$\Sigma_{\text{и}}$, Мг/дм ³	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	P _{неорг} , Мг/дм ³
		Мг/дм ³	Мг/дм ³	Мг/дм ³		Мг/дм ³	Мг N/дм ³	Мг N/дм ³	
14.	р. Серет	198,1	35,4	112,3	474,1	0,050	0,077	0,38	0,07
Экорегион Понтийская провинция									
15.	р. Днестр	<u>97,8 – 152,9</u> 123,7	<u>25,3 – 110,6</u> 53,7	<u>97,9 – 134,4</u> 110,7	<u>304,5 – 579,2</u> 407,2	<u>0,017 – 0,032</u> 0,027	<u>0,047 – 0,085</u> 0,063	<u>0,315 – 0,445</u> 0,365	<u>0,025 – 0,042</u> 0,031
16.	р. Ольшанка	203,1	25,3	81,6	406,3	0,118	0,178	0,330	0,077
17.	р. Горичанка	163,0	30,4	37,0	296,9	0,216	0,790	0,600	0,075
18.	р. Марковка	195,6	25,3	38,4	328,1	0,057	0,064	0,315	0,097
19.	р. Нетребовка	325,9	38,0	206,4	767,1	0,095	0,600	0,360	0,035
20.	р. Яланка	210,6	12,7	152,6	508,3	0,051	0,093	0,315	0,025
21.	Ягорлыкское водохранилище	363,5	83,5	160,3	817,5	0,025	0,017	0,590	0,037
22.	Кучурганское водохранилище	152,9	480,9	228,5	1235	0,013	0,011	1,20	0,037
23.	Днестровский лиман	120,3	4745	203,5	8176	0,031	0,031	0,76	0,015

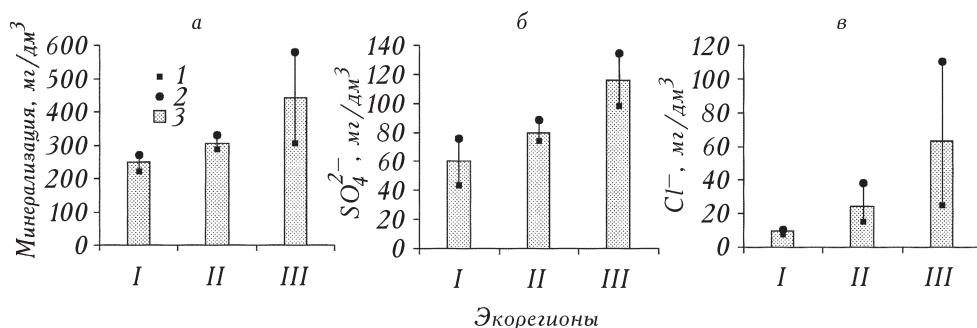
Приимечания. $\Sigma_{\text{и}}$ — сумма ионов (минерализация воды); здесь и в табл. 2 над чертой — предельные величины; под чертой — средние значения, н.о. — не обнаружено.

2. Величины ХПК и концентрация углерода органических веществ в воде рек и водоемов бассейна Днестра, находящихся в различных экорегионах, июль — октябрь 2018 г.

Станции отбора проб	Реки и водоемы	XПК _{Mn}	XПК _{Cr}	C _{опр,} мг/дм ³
		мг О/дм ³		
Экорегион Карпаты				
1.	р. Днестр	10,6 – 12,2 11,6	25,6 – 38,4 32,6	9,6 – 14,4 12,2
2.	р. Сtryй	11,5 – 13,4 12,6	28,8 – 54,6 41,2	10,8 – 20,5 15,5
3.	р. Лининка, приток Днестра	12,2	37,4	14,0
4.	р. Опир, приток Сtryя	12,7	43,2	16,2
5.	р. Кремлянка	11,2	32,0	12,0
Экорегион Восточные равнины				
6.	р. Днестр	8,4 – 12,4 10,6	23,0 – 32,0 27,5	8,6 – 12,0 10,3
7.	р. Теребиж	11,5	37,7	14,1
8.	р. Караец	10,8	28,8	10,8
9.	р. Немея	8,8 – 10,7 9,8	20,0 – 21,7 20,8	7,5 – 8,1 7,9
10.	р. Лядова	9,0 – 11,3 10,2	20,2 – 23,0 21,5	7,6 – 8,6 8,1
11.	р. Збруч	8,1	19,0	7,1
12.	р. Смотрич	8,1	16,3	6,1
13.	р. Тэрнава	8,9	27,2	10,2
14.	р. Серет	8,9	27,2	10,2
Экорегион Понтийская провинция				
15.	р. Днестр	7,5 – 9,5 8,6	22,1 – 23,0 22,5	8,3 – 8,6 8,4
16.	р. Ольшанка	11,5	28,8	10,8
17.	р. Горичанка	11,3	25,9	9,7
18.	р. Марковка	9,3	20,2	7,6
19.	р. Нетребовка	7,0	24,5	9,2
20.	р. Яланка	6,6	24,8	9,3
21.	Ягорлыкское водохранилище	10,3	21,8	8,2
22.	Кучурганское водохранилище	8,0	25,6	9,6
23.	Днестровский лиман	8,3	26,3	9,9



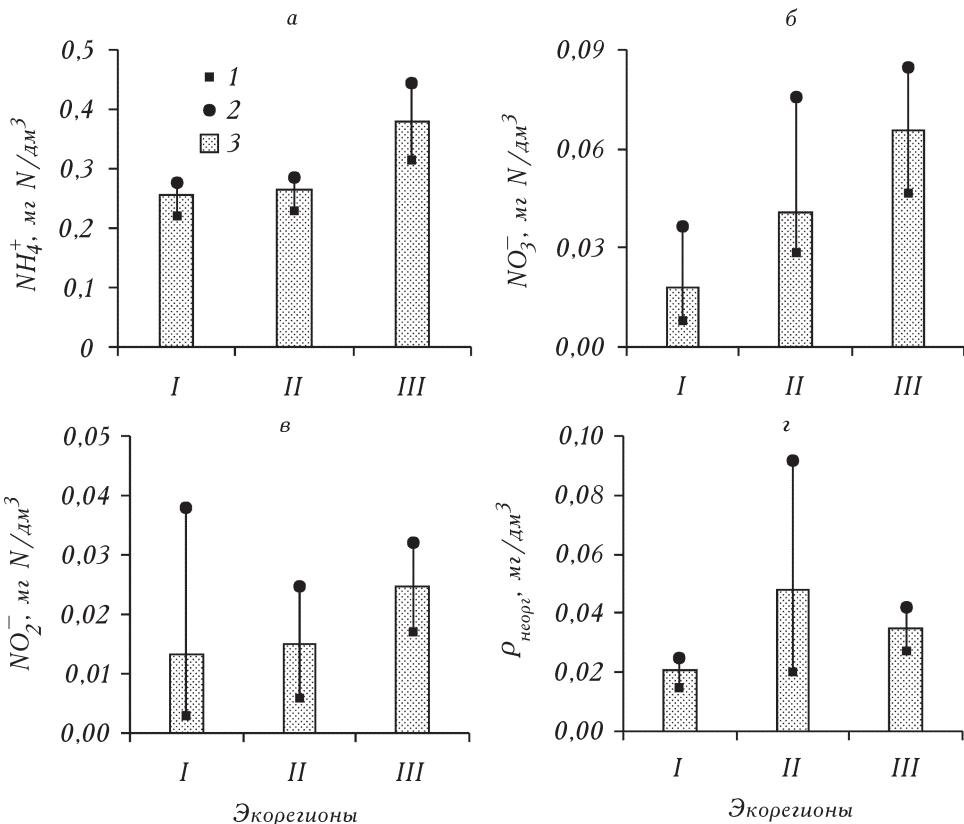
9. Предельные (1, 2) и усредненные (3) величины концентрации растворенного кислорода (а) и pH воды (б) р. Днестр на различных участках в июле — октябре 2018 г. Здесь и на рис. 10—12: I, II и III — соответственно экорегионы Карпаты, Восточные равнины и Понтийская провинция.



10. Предельные (1, 2) и усредненные (3) величины минерализации воды Днестра (а) и содержания в ней ионов SO_4^{2-} (б) и Cl^- (в) на различных участках в июле — октябре 2018 г.

регионе Понтийская провинция (рис. 11). Обращают на себя внимание довольно низкие величины концентрации нитратного и нитритного азота, а также неорганического фосфора. Очевидно, это обусловлено ассимиляцией этих форм биогенных элементов гидробионтами в летне-осенний период, поскольку, как показали результаты исследований, содержание растворенного кислорода было достаточно высоким, чтобы произошло окисление аммонийного азота в нитритную и нитратную формы.

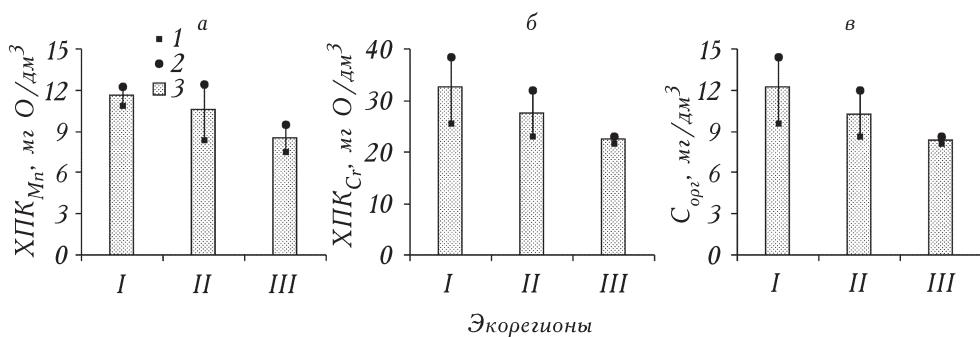
Анализируя результаты определения содержания органических веществ в воде р. Днестр, можно убедиться в некотором его снижении вниз по течению (примерно на 30%, рис. 12). Следовательно, можно утверждать, что в горном экорегионе Карпаты концентрация органических веществ оказалась несколько выше, чем в других экорегионах. Каждый экорегион имел свои особенности в распределении содержания органического вещества, опреде-



11. Предельные (1, 2) и усредненные (3) величины концентрации неорганических форм азота (а—в) и фосфора (г) в воде р. Днестр на различных участках в июле — октябре 2018 г.

ляемые совокупным действием факторов различной природы, в первую очередь гидродинамических и гидробиологических. Так, для рек экорегиона Карпаты характерно постепенное снижение содержания органических веществ в воде от верхней его границы к нижней. Для рек бассейна Днестра, находящихся в экорегионе Восточные равнины, характерно достаточно равномерное пространственное распределение содержания органических веществ. Необходимо отметить, что в данном регионе выделяются реки, характеризующиеся большей скоростью течения и, как следствие этого, невысокими показателями органического вещества (например, реки Збруч, Смотрич). Доля легкоокисляемых органических соединений в общем балансе растворенных органических веществ находилась в пределах 35,6—38,5% (в среднем 37,2%), что, в общем, характерно для речных вод. В целом же содержание органических веществ в воде Днестра в период исследований было сравнительно невысоким, как и в предыдущие годы.

Река Сtryй. Состояние кислородного режима р. Сtryй как одного из важнейших притоков Днестра летом 2018 г. характеризовалось как хорошее, поскольку концентрация растворенного кислорода на горном участке (экорегион Карпаты) была в пределах 10,2—14,5 $\text{мг}/\text{дм}^3$, а насыщение воды



12. Предельные (1, 2) и усредненные (3) величины концентрации органических веществ с учетом показателей ХПК (а, б) и органического углерода ($C_{\text{орг}}$, по расчетным данным) (в) в воде р. Днестр на различных участках в июле — октябре 2018 г.

кислородом достигало 109,5—162%, что может быть свидетельством активности процесса фотосинтеза. Осенью содержание растворенного кислорода несколько снизилось.

Среднегодовые показатели минерализации воды р. Стрый в 1994—2012 гг. находились в интервале 231—331 мг/дм³. Проведенные нами исследования показали, что минерализация воды р. Стрый и некоторых ее притоков оставалась в пределах многолетних показателей, изменяясь от 208,3 до 267,9 мг/дм³. Жесткость воды в период исследований менялась в сравнительно узком интервале — от 2,3 до 3,4 ммоль-экв/дм³ — с постепенным незначительным снижением по продольному профилю реки, обусловленным уменьшением содержания ионов Ca^{2+} . Наибольшей изменчивостью характеризовалось содержание сульфатных ионов (SO_4^{2-}) — от 60,48 до 93,12 мг/дм³ (см. табл. 1). Результаты проведенных исследований позволили установить определенную закономерность в пространственном распределении главных ионов и минерализации воды р. Стрый, что, в свою очередь, определило зону, где происходят заметные изменения их концентрации. Установлено существенное повышение содержания сульфатных ионов на участке реки выше впадения в основное русло притока Рыбник. При этом уменьшается содержание гидрокарбонатных ионов, что приводит к изменению класса природной воды данного участка реки с карбонатного на сульфатный.

Среди неорганических форм азота преобладает аммонийный азот, однако его концентрация оказалась гораздо ниже, чем это было ранее. Если в 1994—2012 гг. содержание NH_4^+ по усредненным показателям составляло 0,76—1,47 мг N/дм³ [3], то летом и осенью 2018 г. оно не превышало 0,22—0,46 мг N/дм³. Концентрация нитратного азота ранее находилась в пределах 0,26—1,24 мг N/дм³, а в период проведения наших исследований она была очень низкой — 0,004—0,012 мг N/дм³, вероятно из-за активной ассимиляции фитопланктоном (см. табл. 1). Как правило, повышенная концентрация форм неорганического азота отмечалась на участках реки, находящихся в урбанизированных территориях. Так, на участке реки у с. Долгое

концентрация нитритных ионов (NO_2^-) практически на порядок превышала минимальные значения, достигая 0,032 мг N/дм³. Характерной особенностью р. Стрый является незначительное содержание Р_{неорг} — от следовых количеств до 0,025 мг/дм³, хотя в прошлые годы (1994—2012 гг.) оно изменялось в среднем от 0,03 до 0,28 мг/дм³ [3].

Содержание легкоокисляемых органических веществ оказалось невысоким. Величина ХПК_{Mn} варьировала в диапазоне 11,5—13,4 мг O/дм³, что соответствует 4,3—5,0 мг C_{орг}/дм³. Величина ХПК_{Cr}, характеризующая общую концентрацию органических веществ, изменялась в интервале 28,8—63,4 мг O/дм³ (10,8—23,8 C_{орг}/дм³). Это свидетельствует о существенном загрязнении воды преимущественно стойкими к окислению органическими веществами, что ранее не было столь характерным, поскольку усредненные показатели ХПК_{Cr} на протяжении 1994—2012 гг. не превышали 18,3—29,7 мг O/дм³ (6,9—11,2 мг C_{орг}/дм³) [3].

Выбор референсных гидрохимических показателей для участков рек в бассейне Днестра, как и в бассейнах других рек, должен базироваться на отсутствии антропогенного влияния на них или же на условии, что это влияние в современных условиях сведено к минимуму. Выделение референсных показателей для отдельных участков усложняется еще и тем, что формирование химического состава рек бассейна Днестра происходит в различных условиях, характерных для рассмотренных выше экорегионов.

Об отсутствии антропогенного влияния на реки бассейна Днестра в экорегионе Карпаты речь не идет. Однако по результатам проведенных летом и осенью 2018 г. исследований можно отметить, что самые низкие показатели составных гидрохимического режима рек бассейна Днестра характерны для экорегиона Карпаты. Прежде всего это касается истока Днестра, где минерализация и жесткость воды составляли соответственно 220,3 мг/дм³ и 2,9 ммоль-экв/дм³. Для этого участка характерны сравнительно невысокие показатели содержания биогенных и органических веществ. В частности, концентрация аммонийного, нитритного и нитратного азота не превышает 0,26, 0,003 и 0,010 мг/дм³, неорганического фосфора — 0,015 мг/дм³, органических веществ — 9,6 мг C_{орг}/дм³ (ХПК_{Mn} — 10,9 мг O/дм³, ХПК_{Cr} — 25,6 мг O/дм³).

Для экорегиона Восточные равнины по большинству исследованных гидрохимических показателей выделяется р. Кремлянка, минерализация и жесткость воды которой составляют 374,8 мг/дм³ и 3,7 ммоль-экв/дм³, а концентрация неорганических форм азота — соответственно 0,255 (NH_4^+), 0,006 (NO_2^-) и 0,012 (NO_3^-) мг N/дм³, неорганического фосфора — 0,02 мг/дм³, органических веществ — 10,2 мг C_{орг}/дм³ (ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr} — 11,2 и 32,0 мг O/дм³).

В экорегионе Понтийская провинция сравнительно невысокие показатели гидрохимических ингредиентов, которые можно принять как референсные, характерны для р. Марковка. Минерализация и жесткость воды указанной реки равны соответственно 328,1 мг/дм³ и 4,3 ммоль-экв/дм³, содержание неорганических форм азота — 0,315 (NH_4^+), 0,057 (NO_2^-) и 0,064 (NO_3^-)

мг Н/дм³, неорганического фосфора — 0,097 мг/дм³ и органических веществ — 7,6 мг С_{орг}/дм³ (ХПК_{Mn} и ХПК_{Cr} — 9,3 и 20,2 мг О/дм³).

Несомненно, для более корректного выделения референсных гидрохимических показателей необходимо привлечение большего массива данных, с учетом изменений концентрации отдельных ингредиентов в различные фазы гидрологического режима. Это, в свою очередь, может быть причиной необходимости дальнейшего их корректирования.

Заключение

Таким образом, анализ результатов гидрохимических исследований р. Днестр показал, что минерализация воды за многолетний период увеличивалась от верхнего к нижнему участку реки. Такая же тенденция наблюдается и в современных условиях.

Концентрация аммонийной формы азота снизилась по сравнению с 90-ми годами прошлого века и началом 21-го века. То же самое можно отметить и для неорганического фосфора, содержание которого снизилось в среднем с 0,25—0,30 в 90-х годах до 0,06 мг/дм³ в современных условиях, то есть почти в пять раз.

Состояние кислородного режима р. Днестр остается в целом удовлетворительным, однако в связи с зарегулированием стока меняется на разных участках. В нижнем течении концентрация растворенного в воде кислорода заметно ниже, что объясняется его расходами на окисление как неорганических, так и органических веществ, в том числе и антропогенного происхождения.

Общее содержание органических веществ в воде Днестра в 90-х годах прошлого века оказалось большим в верхнем его течении по сравнению со средним. Эта же тенденция сохраняется в определенной степени и в современных условиях, что подтвердилось результатами исследований в июле — октябре 2018 г.

**

Узагальнено результати гідрохімічних досліджень р. Дністер і його водойм, а також річок і водойм басейну Дністра в ретроспективі та сучасних умовах за основними гідрохімічними показниками, а саме: іонний склад, мінералізація і твердість води, розчинений кисень, біогенні (неорганічні форми азоту і фосфору) і органічні речовини з урахуванням величин хімічного споживання кисню (ХСК_{Mn} і ХСК_{Cr}). Показано, що мінералізація води р. Дністер на різних її ділянках збільшується вниз за течією, що зумовлено одночасним впливом як природних, так і антропогенних чинників. Встановлено, що підвищення мінералізації води відбувається головним чином за рахунок збільшення концентрації іонів SO_4^{2-} , Cl^- та суми іонів Na^+ і K^+ . Стан кисневого режиму р. Дністер задовільний по всій його довжині. Однак в нижній течії річки, близьче до гирла, періодично спостерігаються дефіцити кисню, що пов'язано з евтрофікацією. На підставі результатів досліджень в літньо-осінній період 2018 р. дана оцінка сучасного екологічного стану р. Дністер за основними гідрохімічними показниками на ділянках, що знаходяться в різних екорегіонах. Зроблено спробу визначення референційних гідрохімічних показників для різних ділянок.

**

The results of hydrochemical studies of the Dniester river, as well as rivers and water bodies of the Dniester basin in retrospective and modern conditions on the main hydrochemical parameters namely ionic composition, salinity and water hardness, dissolved oxygen concentration, biogenic (inorganic forms of nitrogen and phosphorus) and organic substances, taking into account the values of chemical consumption oxygen (COD_{Mn} and COD_{Cl}) are summarized. It is shown that water mineralization of the Dniester river on its various sections increases downstream due to the simultaneous impact of both natural and anthropogenic factors. It has been established that increase in water salinity occurs mainly due to an increase in the concentration of SO_4^{2-} and Cl^- ions and the sum of Na^+ and K^+ ions. The state of the oxygen regime of the Dniester river is satisfactory throughout its length. However, in the lower section of the river, closer to the mouth, oxygen deficiencies are periodically observed, which is associated with eutrophication. Based on the results of research in the summer-autumn period of 2018, an assessment of the current ecological state of the Dniester river in sections located in different ecoregions according to main hydrochemical indicators is given. An attempt has been made to determine reference hydrochemical parameters for various sections.

**

1. Алекин О.А. Руководство по химическому анализу вод суши. — Л.: Гидрометеоиздат, 1973. — 270 с.
2. Гидробиологический режим Днестра и его водоемов. — Киев: Наук. думка, 1992. — 356 с.
3. Гідрохімічний режим та якість поверхневих вод басейну Дністра на території України / За ред. В. К. Хільчевського та В. А. Сташука. — К.: Ніка-Центр, 2013. — 256 с.
4. Гончар О.М. Ретроспективний аналіз гідрологічно-гідрохімічних досліджень басейну річки Дністер // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — 2008. — Т. 14. — С. 123—131.
5. Горбатенький Г.Г., Бызгу С.Е. Гидрохимическая характеристика Днестра // Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия / Отв. ред. И. М. Ганя. — Кишинев: Штиинца, 1990. — С. 4—21.
6. Горячева Н., Гладкий В., Бундуки Е. Исследование взаимосвязи бихроматной и перманганатной окисляемости вод Днестра и его притоков // Studia Universitatis Moldaviae, 2017. — № 6 (106). — С. 120—123.
7. Горячева Н., Гладкий В., Бундуки Е. и др. Ионный состав и жесткость воды среднего Днестра // Studia Universitatis. Seria «Stiinte ale naturii». — 2007. — № 1. — С. 233—238.
8. Днестр без границ. Результаты проекта «Трансграничное сотрудничество и устойчивое управление в бассейне реки Днестр: фаза III — реализация программы действий» («Днестр-III»). — Киев, 2013. — 176 с.
9. Жданова Г.А., Шевцова Л.В., Кузько О.А. и др. Экологическая оценка качества воды нижнего Днестра // Гидробиол. журн. — 1995. — Т. 31, № 6. — С. 22—35.
10. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями. — К.: Символ-Т, 1998. — 28 с.

Гидрохимия

11. Оксюк О.П., Жукинский В.Н., Брагинский Л.П. и др. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши // Гидробиол. журн. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 62—76.
12. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. — К.: Ніка-Центр, 2008. — 656 с.
13. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 542 с.
14. Шумов С.М., Осадча Н.М. Визначення референтних концентрацій біогенних елементів для басейнів річок Дністер і Десна // VII Всеукр. наук. конф. «Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології», присвячена 100-річчю від дня заснування Національної академії наук України, 13—14 листоп. 2018 р., м. Київ: Тез. доп. — К.: Ніка-Центр, 2018. — С. 121—122.
15. Экологическое состояние реки Днестр. — Киев, 1998. — 148 с.

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

Поступила 07.05.19