

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА**

**СУХОДОЛЬСЬКА Ірина Леонідівна**

УДК 556.5:543.632.567(477.81)

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ТРАНСФОРМАЦІЯ СПОЛУК  
НІТРОГЕНУ У ВОДІ МАЛИХ РІЧОК РІВНЕНЩИНИ**

03.00.16 – екологія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата біологічних наук

**Чернівці – 2016**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Тернопільському національному педагогічному університеті імені Володимира Гнатюка

**Науковий керівник:** доктор біологічних наук, професор  
**Грубінко Василь Васильович,**  
Тернопільський національний педагогічний  
університет імені Володимира Гнатюка,  
завідувач кафедри загальної біології  
та методики навчання природничих дисциплін

**Офіційні опоненти:** доктор біологічних наук, професор  
**Гандзюра Володимир Петрович,**  
Навчально-науковий центр «Інститут біології»  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка, професор кафедри екології  
та охорони навколишнього середовища

доктор біологічних наук, професор  
**Киричук Галина Євгенівна,**  
Житомирський державний університет  
імені Івана Франка, завідувач кафедри ботаніки,  
біоресурсів та збереження біорізноманіття

Захист відбудеться «6» квітня 2016 р. о 12 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 76.051.05 у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича за адресою: 58012, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 25, ауд. 81.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича за адресою: 58012, м. Чернівці, вул. Лесі Українки, 23.

Автореферат розісланий «4» березня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат біологічних наук, доцент



Беспалько Р.І.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Забруднення природного середовища спричинило порушення біогеохімічних циклів та стійкості водних екосистем. В Україні здійснюється систематичний моніторинг стану річкових екосистем в окремих регіонах і охарактеризовано основні чинники їхньої трансформації: Жукінський В. М. (1983), Водогрецький В. Е. (1990), Гриб Й. В. (1998), Яцик А. В. (2000), Романенко В. Д. (2004), Мельник В. Й. (2002), Мисковець І. Я. (2003), Хімко Р. В., Мережко О. І., Бабко Р. В. (2003), Клименко М. О., Гроховська Ю. Р., Бедункова О. О. (2005-2008), Сондак В. В. (2008), Волкошовець О. В. (2012), Кирилюк О. В. (2013) та ін. Насамперед, досліджено хімічні показники води, донних відкладів та фізіолого-біохімічні зміни у організмах живих істот у зв'язку з хронічним забрудненням річок. Разом з тим, актуальною залишається проблема саморегуляції вмісту і динаміки в річкових екосистемах речовин-забруднювачів, серед яких одними з найважливіших є неорганічні сполуки нітрогену ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  та  $\text{NH}_4^+$ ) при перевищенні їхніх природних концентрацій. Здійснено наукове обґрунтування гіпотези порушення у гідроекосистемах кругообігу нітрогену, що несе загрозу віддалених глобальних змін не тільки у водних екосистемах, а й у природному середовищі загалом (Rosswall T., 1983; Robarts R., 2000). У низці робіт (Клоченко П. Д., 1995-2002; Дідух Я. П., 1998; Игнатов В. В., 1998; Клименко М. О., 2005 та ін.) розглядаються загальні закономірності трансформації нітрогенвмісних сполук у природних і модельних гідроекосистемах України, у результаті чого встановлено основні причини формування і підтримання їхніх гомеостатичних рівнів. Однак, залишаються невирішеними питання щодо швидкості і ємності потоку сполук нітрогену у зв'язку з рівнем антропогенного навантаження територій, ролі окремих абіотичних та біотичних чинників у цих процесах, біохімічних механізмів перетворення сполук нітрогену та порушенні їхньої рівноваги у водних екосистемах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі загальної біології та методики навчання природничих дисциплін Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка в рамках науково-дослідної теми Міністерства освіти і науки України «Регуляція метаболізму у водоростей іонами металів з метою інтенсифікації очищення ними води та отримання потенційних компонентів біопалива» (№0110U000074).

**Мета і завдання дослідження.** Мета – з'ясування закономірностей формування рівнів неорганічних сполук нітрогену та впливу біотичних і абіотичних чинників на складові їхнього балансу в річкових екосистемах Рівненської області за різного характеру антропогенного навантаження.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання:**

1. Дослідити вміст неорганічних сполук нітрогену (амоній, нітриту, нітрату) в річках Рівненської області в сезонному аспекті у залежності від гідрохімічних та біотичних показників і характеру антропогенного навантаження.

2. З'ясувати вплив фізико-хімічних факторів (температура, рН, вміст кисню) на вміст і співвідношення неорганічних сполук нітрогену (амоній, нітрити, нітрати) у воді досліджуваних річок в різні сезони року.

3. Встановити взаємозв'язок між вмістом важких металів та вмістом неорганічних сполук нітрогену (амоній, нітрити, нітрати) у річках.

4. Оцінити роль вищих водяних рослин у трансформації сполук нітрогену у річках.

5. Визначити вплив фітопланктону на вміст неорганічних сполук нітрогену у річках.

**Об'єкт дослідження** – екосистеми річок Рівненської області.

**Предмет дослідження** – біотичні й абіотичні механізми формування рівня та балансу неорганічних сполук нітрогену річкових екосистем Рівненської області з різним характером антропогенного навантаження.

**Методи дослідження:** *фотометричний* – визначення вмісту амонію, нітритів та нітратів; *атомно-абсорбційний* – визначення вмісту важких металів; *біохімічний* – визначення активності ферментів перетворення неорганічних сполук нітрогену; *загальноприйняті методи* відбору проб фітопланктону та його камерального опрацювання; *кореляційний аналіз* – оцінка ступеня впливу фізико-хімічних факторів водного середовища на вміст і перетворення неорганічних сполук нітрогену; *статистичний аналіз*.

У процесі роботи над дисертацією не були порушені норми біоетики.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Уперше здійснено моніторинг річок з різним характером антропогенного навантаження Рівненської області на вміст і співвідношення неорганічних сполук нітрогену (амоній, нітрити, нітрати). Встановлено переважання в системі нітрати-нітрити-амоній вмісту амонію у воді річок всіх досліджених територій, особливо урбанізованої та техногеннотрансформованої.

Виявлено суттєвий вплив фізико-хімічних факторів (температура, рН, кисневий режим) на вміст і співвідношення неорганічних сполук нітрогену (амоній, нітрити, нітрати) у воді досліджуваних річок. З'ясовано взаємозв'язок між вмістом есенціальних і неесенціальних важких металів та вмістом і співвідношенням неорганічних сполук нітрогену. Визначено швидкість біохімічних перетворень неорганічних сполук нітрогену фітопланктоном та вищими водяними рослинами малих річок з різним рівнем антропогенного навантаження. Показано пріоритетність глутаматдегідрогеназного шляху зв'язування амонію вищими водяними рослинами та ефективність глутамінсинтезної системи його фіксації за токсичних концентрацій амонійних іонів у воді.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані результати є теоретичним підґрунтям для встановлення регуляторних факторів, що визначають вміст неорганічних сполук нітрогену у воді малих річок Рівненщини з різним рівнем антропогенного навантаження. Виявлені особливості можуть бути використані при розробці рекомендацій щодо оцінки рівня токсичності та біомоніторингу гідроекосистем за видовим складом фітопланктону та динамікою якісних і кількісних показників розвитку вищих водяних рослин, а також розробці

заходів із регулювання надходження сполук нітрогену з поверхневим стоком.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація ґрунтується на результатах експериментальних досліджень, одержаних авторкою особисто. Здобувачка самостійно визначила основні завдання роботи, підготувала огляд літератури, підбрала та освоїла необхідні методики, здійснила відповідні дослідження, опрацювала й узагальнила отримані дані, а також сформулювала висновки та висвітлила основні положення дисертації в друкованих наукових працях.

**Апробація результатів роботи.** Результати дисертації оприлюднені на Міжнародній заочній науково-практичній конференції «Биология, химия, физика: вопросы и тенденции развития» (Россия, Новосибирск, 2012); V Міжнародній науковій конференції студентів, магістрантів і аспірантів «Регіональні екологічні проблеми» (Одеса, 2012); X Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців «Шевченківська весна 2012» (Київ, 2012); Науковій конференції «Ломоносовские чтения» (Севастополь, 2012); III Міжнародній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», присвяченій 25-річчю біологічного факультету (Запоріжжя, 2012); II Міжнародній науково-практичній конференції «Стан природних ресурсів, перспективи їх збереження та відновлення» (Трускавець, 2012); Міжнародній конференції «Новейшие научные достижения» (Болгарія, 2013); Міжнародній конференції «Научная мысль информационного века» (Польща, 2013); IX Міжнародній науковій конференції студентів і аспірантів «Молодь і поступ біології» (Львів, 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції за участю молодих науковців «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища» (Рівне, 2013); 2nd International Conference on Environmental Science and Technology «ICOEST'2014» (Side, Antalya, Turkey, 2014); II Всеросійській школі-конференції «Экосистемы малых рек: биоразнообразие, экология, охрана» (Россия, Борок, 2014); II Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища» (Рівне, 2015).

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано 22 наукові праці, з них 6 – у виданнях, затверджених ДАК України, 1 стаття у закордонному виданні, решта – у матеріалах наукових конференцій та з'їздів.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертація складається з вступу, семи розділів, висновків і списку літератури, що містить 209 найменувань (з них 25 посилань на іноземні джерела). Робота містить 10 таблиць та ілюстрована 59 рисунками. Загальний обсяг рукопису складає 176 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### **Формування рівня та взаємоперетворення нітрогенвмісних сполук у водних екосистемах (огляд літератури)**

Подано аналіз літературних даних щодо джерел та типів забруднення водних екосистем сполуками нітрогену та інших токсикантів і чинників (температура, рН

води, вміст розчиненого кисню, важких металів, токсичних органічних речовин тощо), що сприяють формуванню екотоксикологічної ситуації за сполуками нітрогену. Показано механізми кругообігу сполук нітрогену у річках та фактори його регуляції. Акцентовано увагу на тому, що з'ясування закономірностей формування та трансформації нітрогенвмісних сполук у водних екосистемах, що зазнають антропогенного впливу, є важливим напрямком гідроекологічних досліджень як з точки зору розкриття механізмів функціонування екосистем, так і для оцінки шляхів підтримання балансу і природного співвідношення цих сполук.

### Об'єкти та методи досліджень

В основу дисертаційної роботи покладені результати експериментальних досліджень, що отримані як в природних, так і в лабораторних умовах.

Об'єктами досліджень були екосистеми річок Рівненської області, в межах якої було виділено 4 типи територій, що відрізняються характером антропогенного навантаження: рекреаційна (РТ), аграрна (АТ), урбанізована (УТ) та техногеннотрансформована (ТТ) території. До рекреаційної території було віднесено територію природно-заповідного фонду – регіональний ландшафтний парк «Прип'ять-Стохід»; до аграрної – сильно розорені землі південних районів області; до урбанізованої – територію в межах м. Рівне; до техногенно-трансформованої – Здолбунівський район, в якому зосереджені підприємства-забруднювачі (ТОВ «Укрцемремонт» та ВАТ «Здолбунівський механічний завод») (рис. 1).



Рис. 1. Картохема територій досліджуваних річок та точки відбору проб: 1 – р. Простир; 2 – р. Устя; 3 – р. Іква; 4 – р. Устя

Відбір проб води проводили з поверхневого горизонту водойм по середині річки на глибині 0,5–0,7 м.

Вміст нітратів у воді визначали фотометрично з фенолдисульфокислотою при довжині хвилі 520 нм; нітритів – діазотуванням реактивом Грісса при довжині хвилі 520 нм; амонію – за реакцією з реактивом Несслера при довжині хвилі 420 нм (Новиков Ю. В. та ін., 1990; Чибисова Н. В., 1999). Вміст сульфат-іонів визначали фотометричним методом за реакцією з барію хлоридом в суміші гліколю та етанолу при довжині хвилі 300 нм. Кількість фосфатів визначали в реакції з амонієм молібдатом при довжині хвилі 590 нм. Вміст хлоридів визначали титриметрично за осадженням хлорид-іонів розчином аргентум нітрату

(Новиков Ю. В. та ін., 1990; Чибисова Н. В., 1999). Реакцію водного середовища (рН) визначали іономіром ЭВ-74. Вміст розчиненого кисню у воді визначали за допомогою киснеміра АЖА-101М.

При визначенні вмісту важких металів воду фільтрували через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм, концентрували у 10 разів і визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115 М1 при відповідних довжинах хвиль (Новиков Ю. В. та ін., 1990).

У дослідженні використані вищі водяні рослини, які відбирали у нативному стані з річок і відмивали від осаджень та перифітонних організмів згідно з рекомендаціями (Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод, 2006). Вміст хлорофілів *a* і *b*, загальну кількість каротиноїдів та феопігментів визначали екстрактивним методом спектрофотометрично (Сиренко Л. А., Курейшевич А.В., 1982), пігментний індекс вираховували згідно з (Курейшевич А.В. и др., 1999).

Для визначення активності ферментів, що зв'язують нітроген амонійний, готували гомогенати з відмитої біомаси водоростей на 0,005 трис-НСІ буфері (рН 7,6), що містив 0,002 М магнію сульфату та 0,002 М ЕДТА у співвідношенні 1 : 5 (сира маса : буфер) у механічному гомогенізаторі при 7000 об/хв, центрифугували при 5000 об/хв протягом 15 хв (Гавриленко В. Ф. и др., 1975). Отриману суспензію використовували для експериментальних робіт.

Активність глутаматдегідрогеназ (КФ 1.4.1.3) визначали відповідно до методики (Софьин А. В. и др., 1984), глутамінсинтетази (КФ 6.3.1.2) з урахуванням методичних вказівок (Евстигнеева З. Г. и др., 1980), 2-оксоглутаратдегідрогенази (КФ 1.2.4.2) згідно з (Зиневич В.Н., 1986). Вміст білків в біомасі водоростей визначали за методом Лоурі (Lowry O.H. et al., 1951).

При дослідженні якісного складу та кількісної представленості угруповань планктонних водоростей проби фітопланктону відбирали і опрацьовували згідно загальноприйнятої методики (Топачевский А.В., Масюк Н.П., 1984). Чисельність фітопланктону встановлювали за допомогою камери Нажотта, а біомасу розраховували стереометричним методом. Для ідентифікації водоростей використовували серію книг «Визначник прісноводних водоростей України».

Статистичне опрацювання даних здійснювали за допомогою пакету прикладних програм Statistica 5.5 і Microsoft Excel 2010.

### **Фізико-географічна та гідрохімічна характеристика річок досліджуваного регіону**

Охарактеризовано географічне розташування та гідрологічні особливості досліджуваних річок. Наведено дані щодо динаміки вмісту сполук нітрогену (нітриту, нітрата, амоній), розчиненого у воді кисню, важких металів, а також величини рН впродовж 2005-2010 рр. Встановлено, що рівень неорганічних сполук нітрогену (амоній, нітриту, нітрата) та вміст важких металів у гідроекосистемах визначається дією взаємозалежних чинників біотичної та абіотичної природи, що взаємодіючи між собою, посилюють або послаблюють їхній негативний вплив на біоту. До них можна віднести тип та інтенсивність атмосферних опадів, особливості рельєфу та гідрології річкових басейнів,

характер субстрату дна, глибину, ступінь прозорості води, температуру води, активну реакцію середовища, мінералізацію води, інсоляцію, міграційні процеси між водою та донними відкладами, забруднення, метаболізм і розкладання відмерлих організмів. У зв'язку з цим при оцінці закономірностей формування та трансформації неорганічних сполук нітрогену у річках застосували комплексний підхід з урахуванням якісних і кількісних характеристик абіотичних та біотичних чинників водного середовища і динаміку їхніх змін.

### Сезонний вміст і співвідношення неорганічних сполук нітрогену у воді річок Рівненщини з різним характером антропогенного навантаження

Отримані результати дослідження показали, що переважаючою формою сполук нітрогену у річках усіх досліджуваних територій є нітроген амонійний, вміст якого перевищує концентрацію нітритів у 60 разів, нітратів – у 3 рази. Вміст амонію протягом року змінюється у межах 0,28–3,0 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальний вміст нітрогену амонійного виявлено у водоймі урбанізованої території (3,0 мг/дм<sup>3</sup>, березень), що перевищував нормативні значення у 6 разів, нітритів – у водоймі урбанізованої території (0,033 мг/дм<sup>3</sup>, травень), нітратів (0,753 мг/дм<sup>3</sup>, березень) – у водоймі аграрної території (рис. 2).

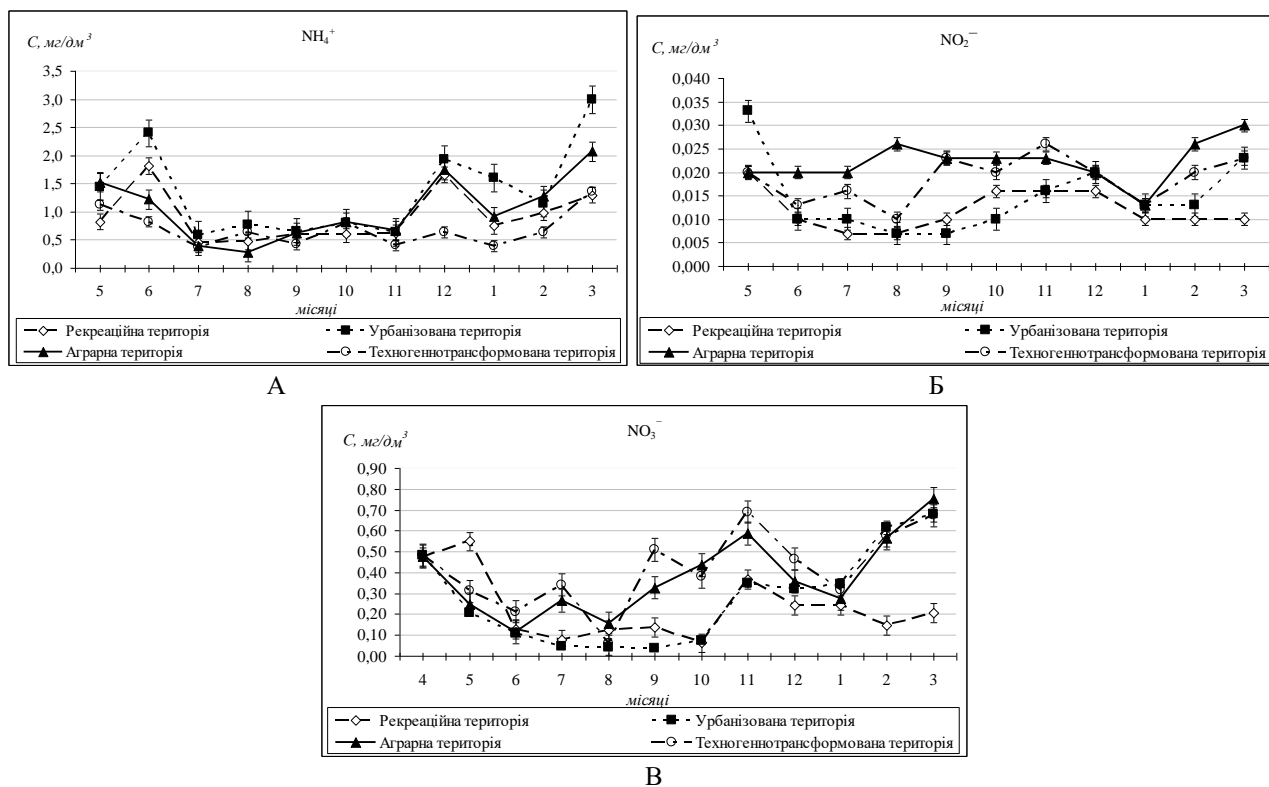


Рис. 2. Динаміка вмісту нітрогену амонійного (А), нітритів (Б) та нітратів (В) у воді річок Рівненщини впродовж квітня-грудня 2012 р. та січня-березня 2013 р. (М±m, n=5)

Ряди зменшення кількісних показників вмісту сполук нітрогену у річках відповідних територій виглядають так: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – УТ > АТ > РТ > ТТ; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – АТ > ТТ > УТ > РТ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – ТТ > АТ > УТ > РТ.



**Співвідношення вмісту сполук нітрогену у воді досліджених річок у сезонному вимірі ( $\text{NO}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_4^+$ )**

Місяці	Території			
	Рекреаційна	Урбанізована	Аграрна	Техногенно-трансформована
травень	1 : 0,04 : 1,50	1 : 0,16 : 6,95	1 : 0,08 : 6,15	1 : 0,06 : 3,62
червень	1 : 0,08 : 14,17	1 : 0,09 : 21,59	1 : 0,17 : 10,63	1 : 0,06 : 3,86
липень	1 : 0,09 : 5,75	1 : 0,23 : 13,43	1 : 0,08 : 1,49	1 : 0,05 : 1,11
серпень	1 : 0,06 : 3,78	1 : 0,18 : 19,28	1 : 0,17 : 1,83	1 : 0,17 : 10,98
вересень	1 : 0,07 : 4,36	1 : 0,20 : 18,54	1 : 0,07 : 1,91	1 : 0,05 : 0,83
жовтень	1 : 0,26 : 9,77	1 : 0,13 : 10,79	1 : 0,05 : 1,87	1 : 0,05 : 2,11
листопад	1 : 0,04 : 1,71	1 : 0,05 : 1,82	1 : 0,04 : 1,14	1 : 0,04 : 0,59
грудень	1 : 0,07 : 6,79	1 : 0,06 : 5,97	1 : 0,06 : 4,87	1 : 0,04 : 1,36
січень	1 : 0,04 : 3,09	1 : 0,04 : 4,62	1 : 0,05 : 3,31	1 : 0,04 : 1,24
лютий	1 : 0,07 : 6,75	1 : 0,02 : 1,87	1 : 0,05 : 2,27	1 : 0,03 : 1,11
березень	1 : 0,05 : 6,25	1 : 0,03 : 4,41	1 : 0,04 : 2,75	1 : 0,03 : 2,01

Високий вміст амонію у річці урбанізованої території пов'язаний з недостатнім його біологічним зв'язуванням. У річці аграрної території такий процес є активнішим. У річці техногеннотрансформованої території вміст амонію та нітритів низький у зв'язку з тим, що тут домінують види рослин, які мають високу ремедіаційну здатність.

Перевищення нормативних значень для  $\text{NH}_4^+$  у всіх досліджених річках може бути спричинено як значним надходженням сполук нітрогену у водойми з антропогенних джерел, порушенням локальних біогеохімічних циклів, так і фізико-хімічними факторами середовища (температура, рН, кисневий режим, забруднення важкими металами тощо).

Максимальне зростання температури води зафіксовано у квітні, травні та липні. Впродовж серпня-жовтня суттєвих коливань її показників не встановлено, а у листопаді вона зменшилася більше, ніж удвічі, що призвело до вповільнення нітрифікації. Протягом грудня-березня ( $4-0^\circ\text{C}$ ) спостерігалось зниження нітрифікації, що пояснює підвищення вмісту амонію у ці місяці. Найбільшу залежність між значеннями температури води та вмістом амонію у водоймі аграрної території виявлено у вересні ( $r = 0,84$ ), у водоймі урбанізованої території – у жовтні ( $r = 0,75$ ), у водоймі техногеннотрансформованої території – у грудні ( $r = 0,93$ ). Встановлено кореляцію між температурою води та вмістом нітратів у водоймі урбанізованої території у березні ( $r = 0,80$ ), у водоймі аграрної території – у жовтні ( $r = 0,67$ ). Найбільший зв'язок між температурою води та вмістом нітритів у річках рекреаційної та аграрної територій встановлений у жовтні ( $r = 0,82$  та  $r = 0,67$ ), у водоймах урбанізованої та техногеннотрансформованої територій – у березні ( $r = 0,82$  та  $r = 0,84$ ).

Перетворення сполук нітрогену залежать від значення рН води, показник якого знижувався улітку і зростав восени. Позитивну кореляцію встановлено між

вмістом нітратів та рН у водоймі рекреаційної території у жовтні ( $r = 0,75$ ), у водоймі урбанізованої території – у червні ( $r = 0,92$ ); між вмістом нітритів та рН – у водоймі урбанізованої території у грудні ( $r = 0,72$ ).

Вміст розчиненого кисню був мінімальний у всіх досліджених річках у травні-червні, а максимальний у вересні-жовтні. Найнижчий рівень кисню виявлено у воді річок рекреаційної та урбанізованої територій, що пов'язано з окисненням органічних речовин, утворених унаслідок високої біопродуктивності, в першому випадку, та забрудненням – у другому. Уміст амонію корелює з концентрацією  $O_2$  у грудні ( $r = 0,80$ , ТТ) та березні ( $r = 0,57$ , АТ); нітратів – у вересні ( $r = 0,86$ , УТ;  $r = 0,77$ , РТ); нітритів – у вересні ( $r = 0,75$ , РТ) та березні ( $r = 0,74$ , ТТ).

Вміст сульфатів, хлоридів та фосфатів у водоймах всіх досліджених річок знаходився в межах рибогосподарських нормативів. Вміст амонію корелює з концентрацією сульфатів у березні ( $r = 0,66$ , ТТ), фосфатів та хлоридів – у вересні ( $r = 0,81$  та  $r = 0,88$  відповідно, РТ). Вміст нітратів корелює з концентрацією фосфатів у березні ( $r = 0,84$ , ТТ) та у червні ( $r = 0,74$ , РТ), хлоридів – у червні ( $r = 0,69$ , ТТ). Вміст нітритів корелює з концентрацією фосфатів у вересні ( $r = 0,73$ , ТТ) та у березні ( $r = 0,74$ , ТТ), хлоридів – у червні ( $r = 0,71$ , ТТ).

Виявлені залежності свідчать як про прямий зв'язок проаналізованих чинників на вміст і співвідношення сполук нітрогену, так і про опосередковану дію через вплив на метаболічні процеси річкової біоти.

### **Вплив вмісту іонів металів на трансформацію неорганічних сполук нітрогену у воді річок**

Відомо, що іони металів є чинниками регуляції умісту та швидкості перетворень сполук нітрогену унаслідок окисно-відновної взаємодії, комплексоутворення та через вплив на біотичні компоненти їхньої трансформації, особливо амонію (Трахтенберг І. М., 1997).

У воді річок рекреаційної та техногеннотрансформованої територій максимальні перевищення ГДК ( $40 \text{ мг } Mg^{2+}/\text{дм}^3$ ) щодо вмісту  $Mg^{2+}$  встановлено у жовтні (у 2,4 та 3,2 рази), у воді річок урбанізованої та аграрної територій у березні (у 5,3 та 3,5 рази). Вміст  $Mg^{2+}$  корелює з концентрацією амонію ( $r = 0,91$ , РТ) у грудні, нітратів ( $r = 0,55$ , РТ) – у вересні, нітритів ( $r = 0,82$ , УТ) – у червні.

Вміст  $Ca^{2+}$  та  $Na^+$  у річках усіх досліджуваних територій знаходився в межах нормативних значень ( $180 \text{ мг } Ca^{2+}/\text{дм}^3$ ;  $120 \text{ мг } Na^+/\text{дм}^3$ ). Уміст амонію корелює з концентрацією  $Ca^{2+}$  у вересні ( $r = 0,58$ , ТТ) і жовтні ( $r = 0,55$ , АТ), нітратів – у червні ( $r = 0,52$ , УТ) та грудні ( $r = 0,76$ , УТ) та нітритів – у грудні ( $r = 0,70$ , АТ). Найвищі позитивні коефіцієнти кореляції виявлено між вмістом  $Na^+$  та відповідно амонію ( $r = 0,93$ , УТ та  $r = 0,72$ , АТ), нітратами ( $r = 0,67$ , УТ) та нітритами ( $r = 0,84$ , УТ) у грудні.

Вміст  $K^+$  у річках знаходився в межах нормативних значень ( $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ), крім урбанізованої території у квітні ( $55,95 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ). Вміст  $K^+$  корелює з концентрацією

амонію ( $r = 0,75$ , УТ) у грудні, нітратів ( $r = 0,54$ , АТ) та нітритів ( $r = 0,56$ , АТ) – у березні.

Вміст  $Zn^{2+}$  у воді річки рекреаційної території перевищував нормативні значення ( $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ) у серпні ( $0,15 \text{ мг/дм}^3$ ) та вересні ( $0,07 \text{ мг/дм}^3$ ). У воді річок урбанізованої та техногеннотрансформованої територій перевищення його вмісту було зафіксовано у вересні, а у воді річки аграрної території у березні ( $0,03 \text{ мг/дм}^3$ ) (рис. 3).

Вміст амонію корелює з концентрацією  $Zn^{2+}$ :  $r = 0,85$  (вересень, РТ),  $r = 0,81$  (вересень, УТ),  $r = 0,64$ , (жовтень, АТ). Найвищі коефіцієнти кореляції між вмістом  $Zn^{2+}$  та нітратами ( $r = 0,72$ , жовтень) і нітритами ( $r = 0,89$ , червень) виявлено у річці аграрної території.

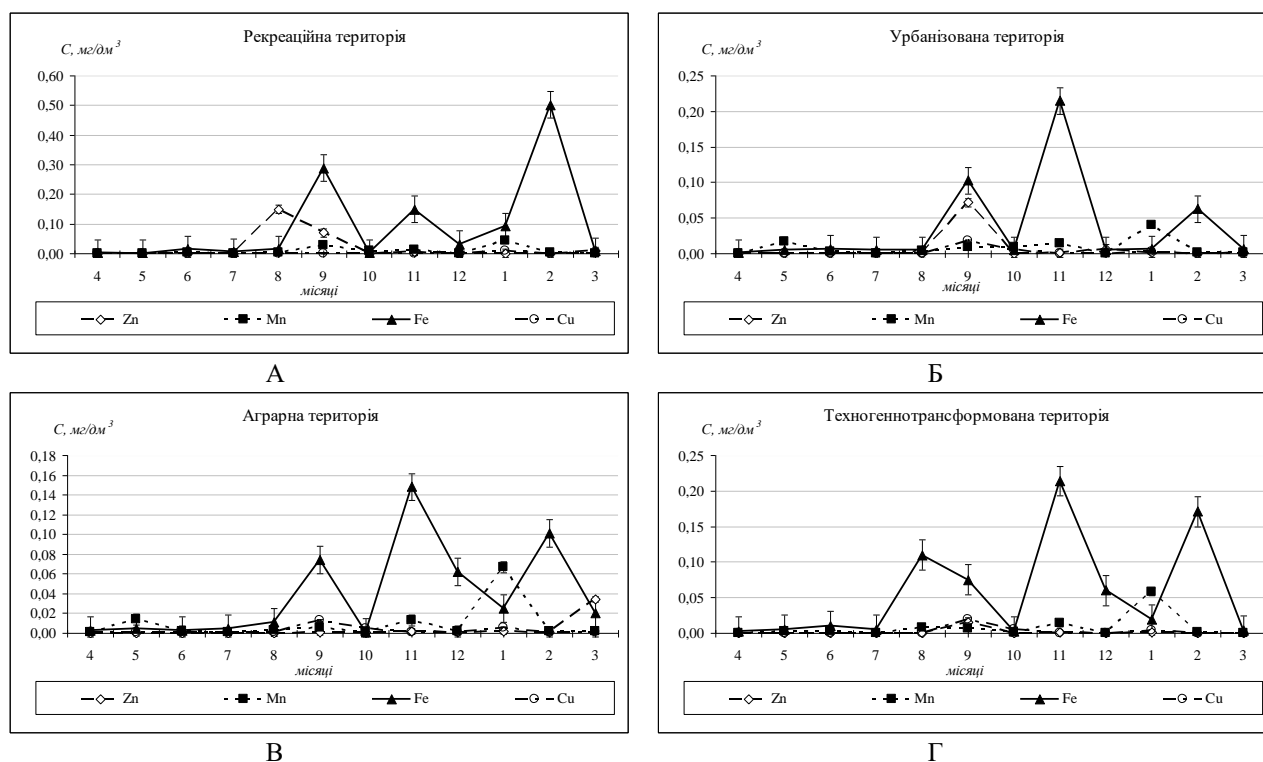


Рис. 3. Динаміка вмісту есенціальних металів у воді річок рекреаційної (А), урбанізованої (Б), аграрної (В) та техногеннотрансформованої (Г) територій впродовж квітня-грудня 2012 р. та січня-березня 2013 р. ( $M \pm m$ ,  $n=5$ )

У воді річки рекреаційної території перевищення нормативного рівня мангану зафіксовано у вересні (у 2,8 рази), листопаді (у 1,3 рази) та січні (у 1,4 рази). У воді річок урбанізованої та аграрної територій його вміст перевищував нормативні значення у травні (у 1,7 та 1,4 рази), листопаді (у 1,4 та 1,3 рази) і січні (у 4,0 та 6,7 рази). У воді річки техногеннотрансформованої території – у листопаді (у 1,4 рази) та в січні (у 5,8 рази). Найвищі коефіцієнти кореляції між вмістом мангану та концентрацією амонію ( $r = 0,76$ , березень), нітратами ( $r = 0,65$ , березень) і нітритами ( $r = 0,67$ , червень) виявлено у річці урбанізованої території.

Вміст феруму у воді річки рекреаційної території перевищував нормативні значення у вересні (у 2,8 рази), листопаді (у 1,5 рази) та у лютому (у 5,0 разів). У воді річок урбанізованої та аграрної територій перевищення його вмісту виявлено

у листопаді (у 2,2 та 1,5 рази), а у воді річки техногеннотрансформованої території – у листопаді (у 2,1 рази) та лютому (у 1,7 рази). Відомо, що іони феруму беруть участь у відновленні нітратів та азотфіксації. Найвищі коефіцієнти кореляції між вмістом амонію, нітратами, нітритами та концентрацією феруму були:  $r = 0,68$  (березень, РТ),  $r = 0,89$  (березень, ТТ),  $r = 0,64$  (грудень, АТ).

У воді річки рекреаційної території протягом усього періоду дослідження вміст купруму був на рівні слідових кількостей. Перевищення його нормативних значень спостерігали у воді річок урбанізованої, аграрної та техногеннотрансформованої територій у вересні.

Вміст кобальту перевищував нормативні значення у воді річки рекреаційної території в серпні (у 1,2 рази), у воді річок урбанізованої та техногеннотрансформованої територій у листопаді (у 1,2 та 1,5 рази) (рис. 4).

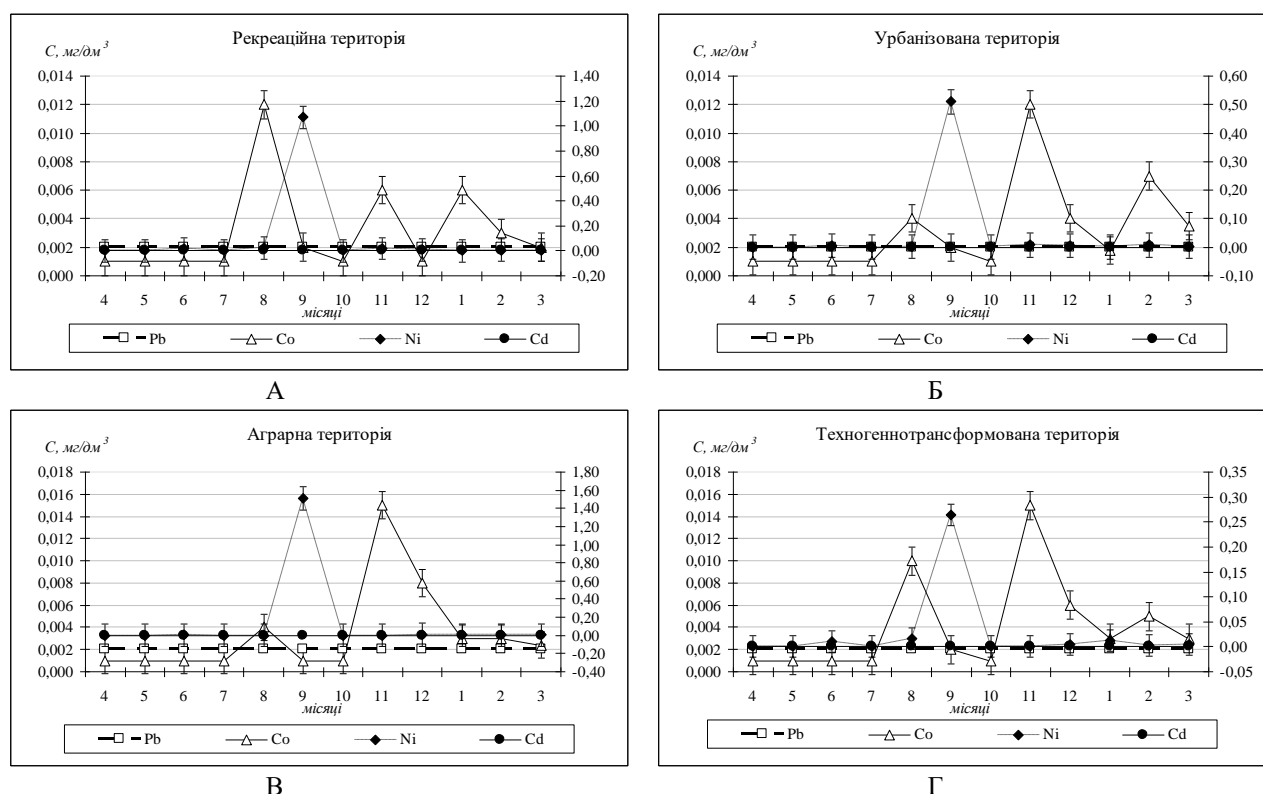


Рис. 4. Динаміка вмісту есенціальних та неесенціальних важких металів у воді річок рекреаційної (А), урбанізованої (Б), аграрної (В) та техногеннотрансформованої (Г) територій впродовж квітня-грудня 2012 р. та січня-березня 2013 р. ( $M \pm m$ ,  $n=5$ )

Відомо, що кобальт впливає на активність ферментів, надходження нітрогеновмісних речовин, а також активізує біосинтез і підвищує вміст білкового нітрогену у рослинах (Линник П.Н., Набиванец Б.И., 1986). Вміст кобальту у воді річок досліджених територій корелює з концентрацією амонію у вересні ( $r = 0,74$ , РТ), нітратами ( $r = 0,77$ , АТ) та нітритами ( $r = 0,82$ , АТ) у жовтні.

Вміст нікелю у водоймі рекреаційної території перевищував нормативні значення ( $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ) у 1,6 рази у червні, у 2,3 рази у серпні, у 107 разів у вересні та у 1,7 рази у листопаді. Перевищення його норми у водоймах урбанізованої та аграрної територій виявлено у вересні у 51 та 151 рази, а

техногеннотрансформованої – у 2,6 рази у серпні, у 26 разів у вересні та у 1,3 рази у січні. Уміст амонію корелює з вмістом нікелю:  $r = 0,81$  (березень, ТТ) та  $r = 0,80$  (грудень, УТ). Уміст нітратів та нітритів корелює з вмістом нікелю у червні ( $r = 0,82$  та  $r = 0,79$ , РТ).

Плюмбум та кадмій у воді досліджених річок було виявлено у слідових кількостях.

Отже, середньомісячні концентрації практично всіх важких металів у воді досліджених річок, за винятком плюмбуму і кадмію, перевищували ГДК<sub>рибогосп.</sub>, особливо у річках урбанізованої та техногеннотрансформованої територій. Найвищі значення кореляційного зв'язку між їхнім вмістом та концентрацією нітрогенвмісних сполук виявлено навесні та восени, коли метали вивільняються з комплексів з органічними речовинами і знаходяться у воді у розчиненому стані (Линник П.М., 1998; Гуменюк Г.Б., 2003, 2010). Влітку регуляторна роль металів щодо сполук нітрогену може бути опосередкованою через їхній вплив на перетворення нітрогенвмісних субстратів вищими водними рослинами та фітопланктоном (Гуменюк Г.Б., 2003, 2010; Грубінко В.В. і ін., 2014).

### Комплексний аналіз залежності вмісту сполук нітрогену від гідрохімічних чинників

За допомогою методу головних компонент провели класифікацію змінних (показників). Аналіз двомірного графіка дозволяє виявити латентні фактори та інтерпретувати фактори за навантаженнями (рис. 5, А).

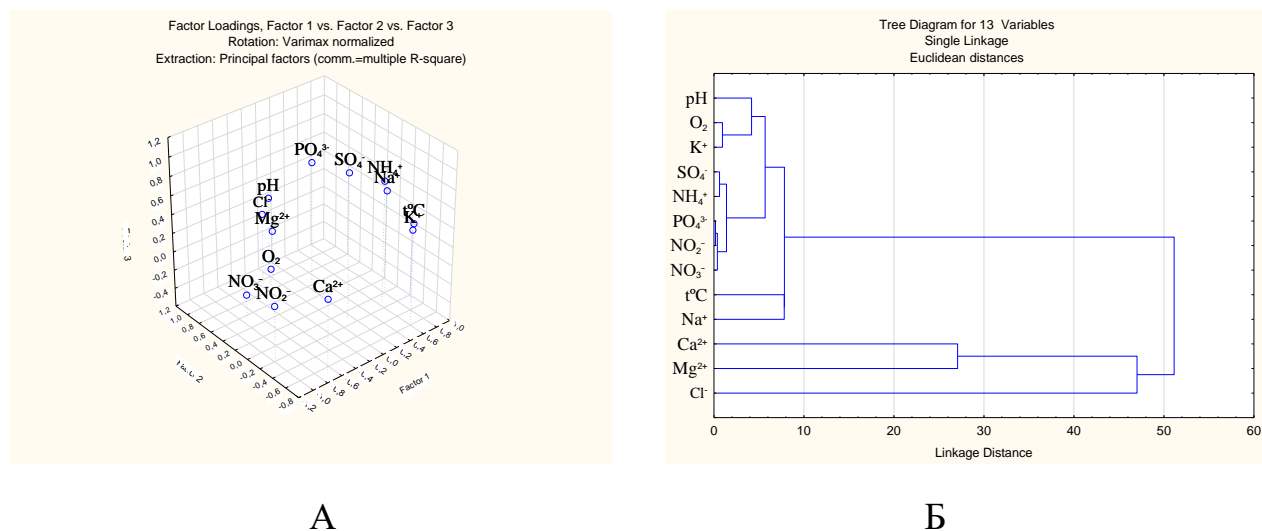


Рис. 5. Результати багатфакторного (А) та кластерного (Б) аналізу впливу гідрохімічних чинників на вміст сполук нітрогену у воді досліджених річок Рівненщини

Власні значення ідентифікованих нами факторів становлять відповідно 6,4 та 4,7. Слід зазначити, що виділяються дві групи факторів, що включають 85,6% загальної дисперсії (49,3 та 36,3%). Перша група – температура води та вміст Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – найтісніше пов'язані з концентрацією NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; друга – вміст,

насамперед  $O_2$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ , та значення рН – з концентраціями  $NO_2^-$  та  $NO_3^-$ . Як слід було очікувати, у зв'язку з взаємоперетвореннями одну групу взаємодії становлять  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  та  $NO_3^-$  (рис. 5, Б), вміст яких найбільше пов'язаний з вмістом  $SO_4^{2-}$  та  $PO_4^{3-}$ . Близькими за взаємовпливом є температура, рН, вміст у воді розчиненого кисню та  $Na^+$  і  $K^+$ , що впливають переважно на вміст  $NH_4^+$ . Віддаленими за регуляторним значенням щодо вмісту сполук нітрогену є вміст  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  та  $Cl^-$ .

### Механізми взаємоперетворень сполук нітрогену у водоймах за участю рослин

У водяних рослин функціонує декілька ферментних систем перетворення нітрогенвмісних сполук, насамперед, зв'язування амонію (Гуменюк Г.Б. і ін., 2003; Боднар О.І., 2010; Грубінко В.В. і ін., 2014), які при забрудненні води активуються. Серед них основними є 2-оксоглутаратдегідрогеназа, глутаматдегідрогеназа та глутамінсинтетазна реакції (Клоченко П.Д., 2002; Гуменюк Г.Б., 2003, 2010; Грубінко В.В. і ін., 2014). Крім того, вони пов'язані з енергетичним обміном та функціонально залежать від інтенсивності фотосинтезу. Амонійзв'язуюча активність рослин визначається функціонуванням послідовного ензимного ряду: 2-оксоглутаратдегідрогеназа  $\rightarrow$  НАД(НАДФ) – глутаматдегідрогеназа  $\rightarrow$  глутамінсинтетаза, що лімітується як концентрацією амонію, так і активністю кожної ланки зв'язування (Кретович В.Л., 1987; Грубінко В.В. і ін., 1998, 2008).

Зважаючи на це, ми дослідили амонійзв'язуючу активність домінуючих представників вищих водяних рослин різних екологічних груп (повітряно-водні, занурені та вільноплаваючі). У водоймі рекреаційної території переважно представлені *Potamogeton pectinatus* L., *Potamogeton perfoliatus* L. та *Typha angustifolia* L. Найбільш поширені у водоймі урбанізованої території угруповання *Ceratophyllum demersum* L., *Sagittaria saggitifolia* L. та *Typha angustifolia* L. У водоймі аграрної території часто трапляються *Lemna minor* L., *Sagittaria saggitifolia* L. та *Typha angustifolia* L. У водоймі техногеннотрансформованої території представлені *Sagittaria saggitifolia* L., *Elodea canadensis* Mich. та *Typha angustifolia* L.

За умови збільшення вмісту амонію у воді річок всіх досліджуваних територій у червні активність 2-оксоглутаратдегідрогенази знижувалася, а за низького вмісту амонію, навпаки, зростала у всіх досліджених рослин. Найбільшу активність ензиму спостерігали у представників з техногеннотрансформованої території – *Sagittaria saggitifolia* L. та *Elodea canadensis* Mich. у вересні.

Подібні зміни спостерігали також для НАДН–залежної глутаматдегідрогенази. За високого вмісту амонію у водоймах виявлено зниження активності НАДН–залежної глутаматдегідрогенази у червні. Зі зменшенням вмісту амонію у вересні активність цього ензиму у рослин зростала.

Підвищення активності НАДНФ–залежної глутаматдегідрогенази спостерігали за високого вмісту амонію в річках у червні, зниження – за низького вмісту амонію у всіх видів рослин у вересні. Активність НАДНФ–залежної

глутаматдегідрогенази змінюється протилежно у *Typha angustifolia* L. (всі території) та *Sagittaria saggitifolia* L. (аграрна територія), що співвідноситься зі значним вмістом амонію у воді річки аграрної території.

Глутамінсинтезна активність за низького вмісту амонію була найвищою у рослин з техногеннотрансформованої території.

Отже, активність амонійзв'язування у водяних рослин тісно пов'язана з вмістом амонію у воді: за рівня амонію, близького до нормативних значень (0,5 мг/дм<sup>3</sup>), його фіксація здійснюється послідовним активуванням амонійзв'язуючих ензимів, а у разі перевищення норми – переважно за рахунок НАДФ-глутаматдегідрогенази, для якої це є основною функцією за амонійного стресу (Шатилов В.Р., 1986; Грубінко В.В. і ін., 1996). Особливо ця закономірність виявляється у рослин з річки техногеннотрансформованої території восени, коли завдяки розкладанню органічних речовин відмираючих рослин, вміст амонію у воді значно зростає.

Оскільки амонійзв'язування є енергозалежним і пов'язане з фотосинтезом, було досліджено вміст хлорофілів «a» і «b», каротиноїдів та феофітину у доміантних представників вищих водяних рослин. Вміст хлорофілів та каротиноїдів у червні при високій концентрації амонію збільшувався, а у вересні їхня кількість у рослин зазвичай зменшувалася. Вміст феофітину, натомість, був меншим у червні порівняно з вереснем практично у всіх представників досліджених рослин. Встановлено, що інтенсивність фотосинтезу може цілком залежати від забезпеченості рослин неорганічними сполуками нітрогену та підтверджено наявність регуляторних взаємозв'язків між процесом азотфіксації, відновлення нітрату і фотосинтезом (Robarts R., 2000). Тому вміст фотосинтетичних пігментів визначався як сезонним чинником, так і вмістом сполук нітрогену.

### **Роль фітопланктону в перерозподілі та накопиченні сполук нітрогену у річках**

У фітопланктоні річок Рівненщини виявлено 199 видів водоростей (205 внутрішньовидових таксонів) восьми відділів (*Bacillariophyta* – 72 (74), *Chlorophyta* – 66 (67), *Euglenophyta* – 26 (27), *Cyanoprokaryota* – 20 (22), *Chrysophyta* – 7, *Dinophyta* – 4, *Cryptophyta* і *Xanthophyta* – по 2 види).

У річках рекреаційної і аграрної територій виявлено 48 (86 внутрішньовидових таксонів) та 64 (118 внутрішньовидових таксонів) видів водоростей семи відділів. В складі фітопланктону річок урбанізованої і техногеннотрансформованої територій виявлено 64 (120 внутрішньовидових таксонів) та 66 (124 внутрішньовидових таксонів) видів водоростей восьми відділів.

Біомаса фітопланктону в період досліджень змінювалася: від 0,12 до 3,73 мг/дм<sup>3</sup>, чисельність – від 172 до 4525 тис. кл/дм<sup>3</sup> у воді річки рекреаційної території; від 1,13 до 2,90 мг/дм<sup>3</sup>, чисельність – від 4964,6 до 11380,0 тис. кл/дм<sup>3</sup> у воді річки урбанізованої території; від 0,28 до 4,07 мг/дм<sup>3</sup>, чисельність – від 389,6 до 7070,8 тис. кл/дм<sup>3</sup> у воді річки аграрної території; від 0,06 до 1,68 мг/дм<sup>3</sup>, а

чисельність – від 108,5 до 6460,4 тис. кл/дм<sup>3</sup> у воді річки техногеннотрансформованої території.

Серед планктонних водоростей найбільше представників відділів *Chlorophyta*, *Bacillariophyta* та *Euglenophyta*. Співвідношення видів відділів *Chlorophyta* : *Cyanophyta* : *Bacillariophyta* складало: у воді річки рекреаційної території 46 : 1 : 89; урбанізованої 139 : 19 : 84; аграрної 107 : 13 : 116; техногеннотрансформованої території 98 : 18 : 95. Хоч синьозелені водорості (*Nostoc*, *Anabaena*, *Calothrix* і *Mastigocladus*) беруть участь у фіксації азоту, їхня кількість виявилася у всіх річках досліджуваних територій незначною. Крім того, дослідженнями (Клоченко П.Д., 2002; Боднар О.І., 2009) показано, що у синьозелених водоростей інтенсивність зв'язування  $\text{NH}_4^+$  у 10 разів менша, ніж у діатомових, і аж у 100 разів менша, ніж у зелених. Отже, характер розвитку зелених водоростей фітопланктону в досліджених річках може сприяти підтриманню рівня сполук нітрогену. Враховуючи ці закономірності, ми встановили особливості зміни нітрогенвмісних сполук у зв'язку з інтенсивністю розвитку чисельності та біомаси планктонних водоростей у досліджених річках (рис. 6-7).

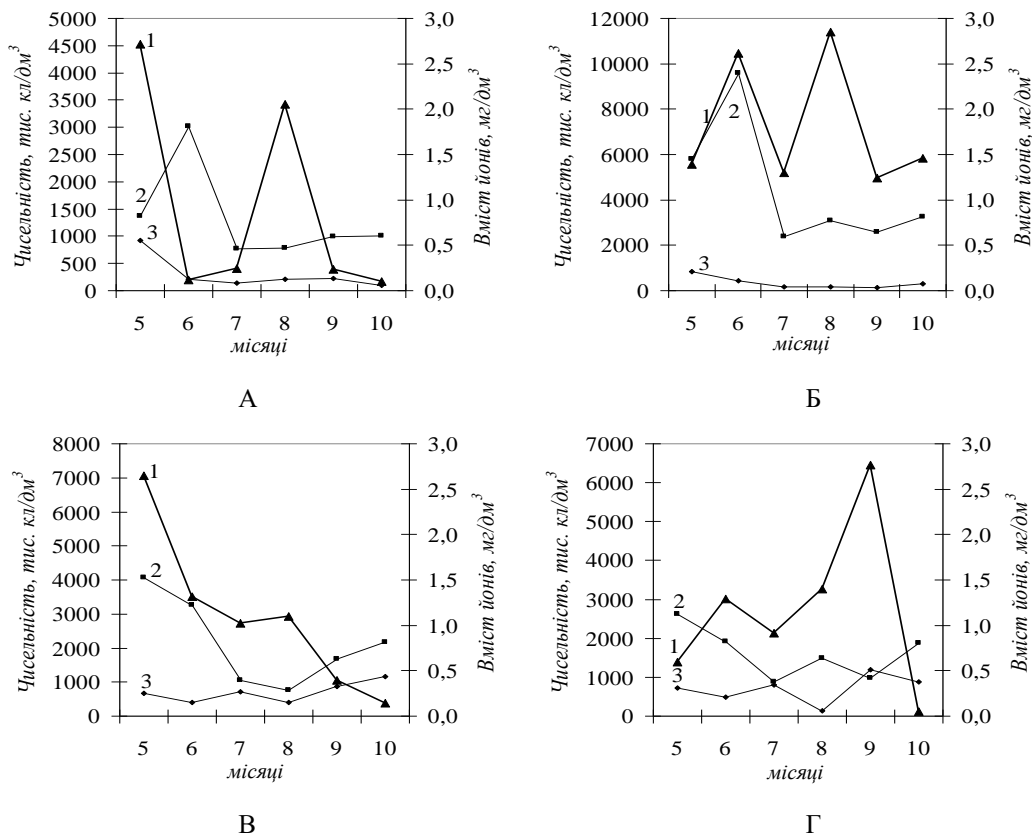


Рис. 6. Чисельність планктонних водоростей (1) та вміст  $\text{NH}_4^+$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) у воді річок рекреаційної (А), урбанізованої (Б), аграрної (В) та техногеннотрансформованої (Г) територій



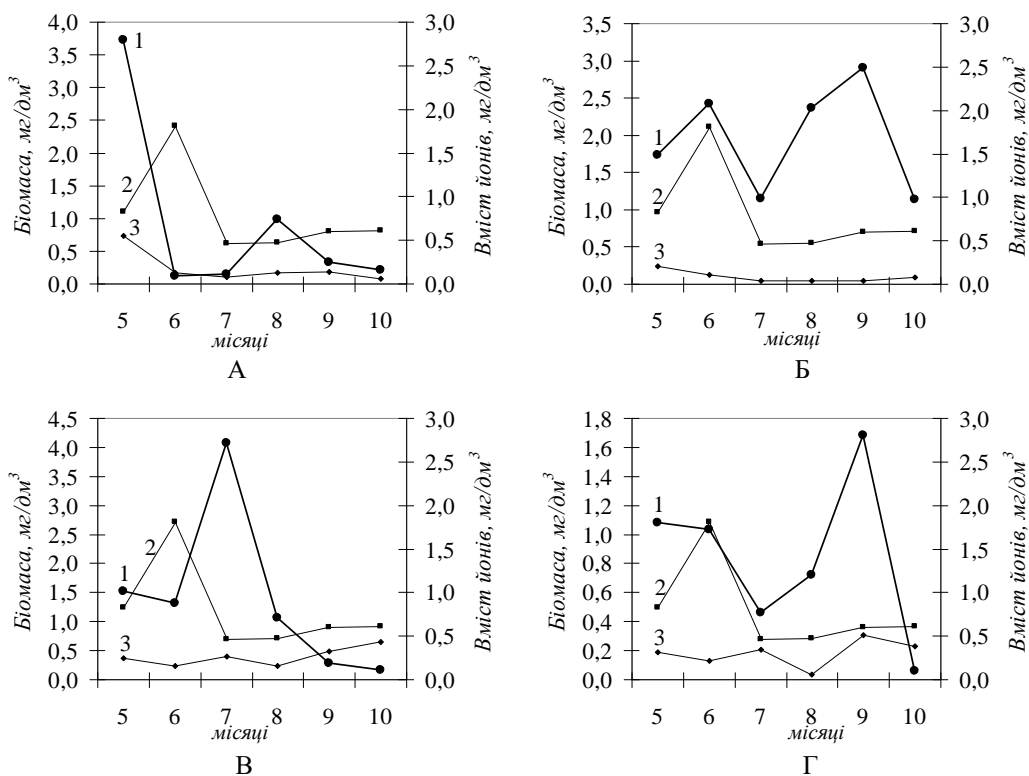


Рис. 7. Біомаса планктонних водоростей (1) та вміст  $\text{NH}_4^+$  (2),  $\text{NO}_3^-$  (3) у воді річок рекреаційної (А), урбанізованої (Б), аграрної (В) та техногеннотрансформованої (Г) територій

Зі збільшенням числа видів та біомаси фітопланктону вміст нітрогенвмісних сполук у річках всіх досліджуваних територій, як правило, зменшувався. Так, у річках урбанізованої та аграрної територій виявлена зворотна залежність між динамікою вмісту  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{NO}_2^-$  та біомасою фітопланктону, яка характеризується від'ємними коефіцієнтами кореляції. У річках рекреаційної та техногеннотрансформованої територій між цими показниками виявлено пряму залежність. Підвищення концентрації  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{NO}_2^-$  зазвичай співпадає зі збільшенням біомаси фітопланктону. Між концентрацією  $\text{NH}_4^+$  та біомасою фітопланктону пряма залежність виявлена лише у річці урбанізованої території.

Коефіцієнти кореляції між вмістом амонію, нітритів, нітратів та різноманіттям і біомасою фітопланктону становили:  $r = 0,83$  (жовтень, РТ),  $r = 0,74$  (червень, РТ),  $r = 0,84$  (жовтень, УТ) відповідно.

Отже, фітопланктон є суттєвим регулятором вмісту сполук нітрогену у воді річкових екосистем. Найтісніший кореляційний зв'язок між видовим багатством і біомасою фітопланктону та вмістом сполук нітрогену встановлено у червні (що обумовлено початком активної вегетації фітопланктону), та жовтні, коли закінчується вегетація та починається відмирання рослин.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено стан та закономірності трансформації сполук нітрогену ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) у річкових екосистемах Рівненської області у залежності від рівня антропогенного навантаження.

1. Встановлено, що головною формою сполук нітрогену річкових екосистем усіх досліджуваних територій є  $\text{NH}_4^+$ , уміст якого (0,28–3,0 мг/дм<sup>3</sup>) перевищує концентрацію  $\text{NO}_2^-$  у 60 разів,  $\text{NO}_3^-$  – у 3 рази. Максимальний вміст  $\text{NH}_4^+$  виявлено у річці урбанізованої території (3,0 мг/дм<sup>3</sup>, що перевищує значення ГДК<sub>рибгосп.</sub> у 6 разів),  $\text{NO}_2^-$  – урбанізованої території (0,033 мг/дм<sup>3</sup>),  $\text{NO}_3^-$  – аграрної території (0,753 мг/дм<sup>3</sup>).

2. Виявлено зміщення рівноваги в системі нітрати ↔ нітрити ↔ амоній в бік амонію в усіх досліджених річках, що свідчить про переважання процесу амоніфікації. Максимальні відношення  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  виявлено у річках рекреаційної (14,17), урбанізованої (21,59), аграрної (10,63) територій у червні, техногеннотрансформованої (10,98) – у травні, мінімальні – у річках урбанізованої (1,82), аграрної (1,14) та техногеннотрансформованої (0,59) територій у листопаді, рекреаційної території (1,50) у травні. Максимальні відношення  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$  виявлено у річках рекреаційної (181,40), урбанізованої (239,70), техногеннотрансформованої (63,31) територій у червні, аграрної (87,45) у грудні, мінімальні – у річках урбанізованої (39,81) та техногеннотрансформованої (15,76) територій у листопаді, аграрної (10,88) у серпні, рекреаційної території (37,88) у жовтні.

3. Показано, що вміст  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  і їх співвідношення залежить від температури води, вмісту  $\text{O}_2$  та рН. Вони чинять опосередкований вплив на концентрацію сполук нітрогену через регуляцію метаболічної активності біотичних компонентів гідроекосистем. Взаємозв'язок між  $\text{NH}_4^+$  та рН у річках всіх територій зворотній, що визначається регуляцією кислотністю хімічної рівноваги  $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$ .

4. Загальний вміст важких металів в річкових екосистемах Рівненщини має вигляд: рекреаційна територія –  $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ; урбанізована –  $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ; аграрна –  $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ; техногеннотрансформована –  $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ . Вміст амонію корелює з Zn ( $r = 0,86$ , вересень, РТ), Co ( $r = 0,74$ , вересень, РТ) та виявлено негативну кореляцію з Fe ( $r = -0,81$ , вересень, РТ). Визначені коефіцієнти кореляції між вмістом нітритів і концентрацією есенціальних ( $r = -0,79$ , жовтень, УТ) та неесенціальних ( $r = -0,88$ , жовтень, УТ) металів; між вмістом нітритів та Zn ( $r = 0,89$ , червень, АТ), Mn ( $r = 0,67$ , червень, УТ), Ni ( $r = 0,86$ , березень, УТ) та негативну кореляцію з Fe ( $r = -0,77$ , грудень, ТТ) та з Co ( $r = -0,94$ , грудень, ТТ); вмістом нітратів та есенціальних і неесенціальних металів ( $r = -0,77$ ,  $r = -0,86$  жовтень, УТ); між вмістом нітратів та Zn ( $r = 0,72$ , жовтень, АТ), Mn ( $r = 0,65$ , березень, УТ), Fe ( $r = 0,89$ , березень, ТТ), Ni ( $r = 0,82$ , червень, РТ) та негативну з Co ( $r = -0,88$ , вересень, ТТ). Іони металів регулюють вміст та перетворення сполук нітрогену унаслідок їхньої здатності, особливо амонію як ліганда, до комплексоутворення з іонами металів.

5. Фітопланктон досліджених гідроекосистем представлений 199 видами і 205 внутрішньовидовими таксонами восьми відділів. Співвідношення *Chlorophyta* : *Cyanophyta* : *Bacillariophyta* було: у річці рекреаційної території 46 : 1 : 89; урбанізованої – 139 : 19 : 84; аграрної – 107 : 13 : 116; техногеннотрансформованої – 98 : 18 : 95. Встановлено зв'язок між вмістом  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$  та складом і біомасою фітопланктону  $r = 0,83$  (жовтень, РТ),  $r = 0,74$  (червень, РТ),  $r = 0,84$  (жовтень, УТ).

6. Активність НАДН-глутаматдегідрогенази вищих водяних рослин влітку знижується, а восени зростає практично у всіх досліджених видів. Активність НАДФН-глутаматдегідрогенази, навпаки, влітку зростає, а восени знижується. Натомість восени у рослин активується глутамінсинтетаза. Активність ензимів азотного обміну у вищих водяних рослин тісно пов'язана з вмістом  $\text{NH}_4^+$  у воді: за природного рівня  $\text{NH}_4^+$  його зв'язування здійснюється послідовним активуванням амонійзв'язуючих ензимів рослин, а за підвищеного вмісту – переважно за рахунок НАДФ-глутаматдегідрогенази. Найяскравіше це виявляється у рослин з техногеннотрансформованої території восени внаслідок збільшення вмісту  $\text{NH}_4^+$  в результаті розкладання органічних сполук відмерлих рослин.

7. Досліджені вищі водяні рослини характеризувалися видоспецифічними змінами пігментного комплексу: у більшості випадків вміст хлорофілів «a» та «b» і каротиноїдів влітку зростає, восени знижувався, окрім *Sagittaria saggitifolia* L. (ТТ). Вміст феопігментів був меншим влітку та зростає восени. Позитивні кореляції між вмістом нітритів і нітратів та вмістом пігментів виявлені у *Sagittaria saggitifolia* L. (ТТ); між вмістом нітратів та вмістом пігментів – у *Lemna minor* L. (АТ); між вмістом амонію та вмістом пігментів відповідно у *Typha angustifolia* L. (УТ, АТ та ТТ). Посилення фотосинтезу у водяних рослин за високого вмісту амонію у воді узгоджується з активацією у них амонійзв'язуючої активності.

8. Основними чинниками, що впливають на формування та трансформацію  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  у екосистемах річок Рівненщини, є рівень біотичної трансформації сполук нітрогену, насамперед амонію, фітопланктоном та вищими водяними рослинами. Опосередковано впливають на цей процес гідрохімічні складові, а рН і вміст важких металів, особливо металів-комплексоутворювачів, безпосередньо впливають на концентрацію  $\text{NH}_4^+$ . Найефективніша регуляція природного співвідношення  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  та  $\text{NH}_4^+$  виявлена у річці рекреаційної території, потім – аграрної, а найменш ефективна притаманна річковим екосистемам урбанізованої та техногеннотрансформованої території.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Sukhodol'skaya I. L. Phytoplankton of Small Rivers of the Rivne Region (Ukraine) and Relation of its Quantitative Parameters with Nutrients Content / I. L. Sukhodol'skaya, O. V. Manturova, I. B. Griuk // Hydrobiological Journal. – 2015. – Vol. 51, № 5. – P. 50–61. (Участь у проведенні досліджень, написання статті).

2. Грюк І.Б. Вміст сполук Нітрогену у воді малих річок як показник рівня антропогенного навантаження територій / І.Б. Грюк, І.Л. Суходольська // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2012. – Вип. 60. – С. 227–238. *(Проведення досліджень, написання статті)*.
3. Суходольська І.Л. Зміни вмісту сполук Нітрогену у воді малих річок Рівненщини навесні / І.Л. Суходольська, І.Б. Грюк // Наукові записки Тернопільського нац. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Біологія. – 2012. – № 4 (53). – С. 87–91. *(Проведення досліджень, написання статті)*.
4. Грюк І.Б. Динаміка вмісту есенціальних важких металів у воді малих річок Рівненщини з різним рівнем антропогенного навантаження / І.Б. Грюк, І.Л. Суходольська // Наукові записки Тернопільського нац. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Біологія. – 2013. – №1 (54). – С. 59–69. *(Проведення досліджень, написання статті)*.
5. Грюк І.Б. Динаміка вмісту важких металів у малих річках Рівненщини в умовах антропогенного навантаження у весняний період / І.Б. Грюк, І.Л. Суходольська // Науковий часопис НПУ ім. М. П. Драгоманова. Серія 20. Біологія. – 2013. – Вип. 5. – С. 142–149. *(Проведення досліджень, написання статті)*.
6. Суходольська І.Л. Сезонна динаміка вмісту сполук нітрогену у водних екосистемах малих річок Рівненщини / І.Л. Суходольська, І.Б. Грюк, В.В. Грубінко // Наукові записки Тернопільського нац. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Біологія. – 2014. – №1 (58). – С.61–71. *(Проведення досліджень, написання статті)*.
7. Грюк І.Б. Сезонні зміни хімічного складу поверхневих вод Рівненщини на територіях з різним характером антропогенного тиску / І.Б. Грюк, І.Л. Суходольська // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – Київ, 2013. – С. 51–65. *(Проведення досліджень, написання статті)*.
8. Грубінко В.В. Содержание неорганических соединений азота в воде малых рек с разным уровнем антропогенной нагрузки / В.В. Грубінко, И.Б. Грюк, И.Л. Суходольская // «Биология, химия, физика: вопросы и тенденции развития»: материалы международной заочной научно-практической конференции (Новосибирск, 01 февраля 2012 г.). – Новосибирск: Изд. «ЭКОР-книга», 2012. – С. 73–83.
9. Суходольська І.Л. Оцінка вмісту неорганічних сполук Нітрогену у воді малих річок екосистем з різним рівнем антропогенного навантаження Рівненщини / І.Л. Суходольська, В.В. Грубінко // Тези ІХ Всеукраїнської наукової конференції «Сучасні проблеми екології та геотехнологій» (Житомир, 5–7 березня 2012 р.). – Житомир: ЖДТУ, 2012. – С. 179.
10. Грюк І.Б. Оцінка антропогенного забруднення малих річок Рівненщини важкими металами / І.Б. Грюк, І.Л. Суходольська // Шевченківська весна 2012: біологічні науки: матеріали Х Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців (Київ, 19–23 березня 2012 р.). – К.: ННЦ «Інститут біології», 2012. – С. 90–91.
11. Суходольська І.Л. Біогенні метали у воді малих річок екосистем з різним рівнем антропогенного навантаження Рівненщини / І.Л. Суходольська, В.В. Грубінко // Регіональні екологічні проблеми: матеріали V Міжнародної

- наукової конференції студентів, магістрантів і аспірантів (Одеса, 21–23 березня 2012 р.). – Одеса: ОДЕКУ, 2012. – С. 284–286.
12. Грюк І.Б. Динаміка вмісту біогенних металів у водних екосистемах малих річок Рівненщини за дії антропогенного чинника / І.Б. Грюк, І.Л. Суходольська // Сучасні проблеми біології, екології та хімії: збірка матеріалів III Міжнародної конференції, присвяченої 25-річчю біологічного факультету (Запоріжжя, 11–13 травня 2012 р.). – Запоріжжя: Сору Art, 2012. – С. 392–393.
  13. Суходольська І.Л. Динамика содержания соединений азота в поверхностных водах малых рек с разным уровнем антропогенной нагрузки / І.Л. Суходольська, І.Б. Грюк // Материали научной конференции «Ломоносовские чтения» 2012 года и Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012» (Севастополь, 23–27 апреля 2012 г.). – Севастополь: ООО «Экспресс-печать», 2012. – С. 64.
  14. Суходольська І.Л. Сезонні зміни вмісту важких металів у малих річках Рівненщини / І.Л. Суходольська, І.Б. Грюк // Стан природних ресурсів, перспективи їх збереження та відновлення: збірник матеріалів II Міжнародної науково-практичної конференції (Трускавець, 11–13 жовтня 2012 р.). – Дрогобич, 2012. – С. 147–148.
  15. Суходольська І.Л. Сезонні зміни вмісту розчиненого кисню та рН у поверхневих водах Рівненщини під впливом антропогенного тиску / І.Л. Суходольська, І.Б. Грюк // Международная конференция «Новейшие научные достижения» (Болгария, 17–25 марта 2013 г.). – Болгария, 2013. – С. 25–29.
  16. Грюк И.Б. Сезонные изменения анионного состава малых рек Ровенской области / И.Б. Грюк, И.Л. Суходольская // Международная конференция «Научная мысль информационного века» (Польша, 07–15 марта 2013 г.). – Польша, 2013. – С. 27–37.
  17. Суходольська І. Аналіз сезонної динаміки змін рівня сполук Нітрогену у поверхневих водоймах Рівненщини / І. Суходольська, І. Грюк // Молодь і поступ біології: збірник тез VIII Міжнародної наукової конференції студентів і аспірантів (Львів, 16–19 квітня 2013 р.). – Львів, 2013. – С. 226–227.
  18. Суходольська І. Сезонна динаміка вмісту Нітрогену амонійного у поверхневих водах малих річок Рівненщини / І. Суходольська // Актуальні питання суспільно-природничих наук: міжвузівський збірник наукових праць молодих вчених Дрогобицького державного педагогічного університету імені І. Франка. – Дрогобич : Просвіта, 2013. – С. 40–46.
  19. Суходольська І.Л. Порівняльна характеристика вмісту важких металів у воді малих річок Рівненщини / І.Л. Суходольська // «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища»: збірник наукових праць (Рівне, 7–9 листопада, 2013 р.). – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка. – С. 225–227.
  20. Gryuk I. The Role of Plants in Supporting The Level of Nitrogen in Freshwater Ecosystems / I. Gryuk, V. Grubinko, I. Brynzia, I. Sukhodolska // 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (Turkey, 14–17 May 2014) (ICOEST'2014 – Side). – Side, Antalya, Turkey. – 2014. – P. 303–304.

21. Грубинко В.В. Факторы поддержания гомеостаза азота в экосистеме малой реки / В.В. Грубинко, И.Л. Суходольская, И.Б. Грюк // Экосистемы малых рек: биоразнообразие, экология, охрана. Материалы лекций II-й Всероссийской школы-конференции (Борок, 18–22 ноября 2014 г.). – Ярославль: Филигрань, 2014. – Т. II. – С.100–104.
22. Суходольська І.Л. Порівняльна характеристика вмісту нікелю у річках Рівненської та Тернопільської областей / І.Л. Суходольська, О.І. Прокопчук // Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища: збірник наукових праць II Всеукр. наук.-практ. конф. за міжнародною участю (Рівне, 21–23 жовтня 2015 р.). – Рівне: РДГУ, 2015. – С. 178–179.

### ПОДЯКА

Автор висловлює щирю вдячність співробітникам лабораторії екотоксикології і біомоніторингу Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка, а також к.б.н. Мантуровій О. В. (Інститут гідробіології НАН України) за надану допомогу.

### АНОТАЦІЯ

**Суходольська І.Л. Закономірності формування та трансформація сполук нітрогену у воді малих річок Рівненщини.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук зі спеціальності 03.00.16 – екологія. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2016.

Дисертація присвячена з'ясуванню закономірностей формування вмісту неорганічних сполук нітрогену та впливу біотичних і абіотичних чинників на складові їхнього балансу в річкових екосистемах Рівненської області за різного характеру антропогенного навантаження.

Встановлено, що головною формою сполук нітрогену річкових екосистем усіх досліджуваних територій є нітроген амонійний. Показано, що визначальними чинниками, які регулюють вміст та співвідношення сполук нітрогену є  $O_2$ , рН, температура води та забруднення металами. Визначено вплив фітопланктону на вміст неорганічних сполук нітрогену у річках. Показано пріоритетність глутаматдегідрогеназного шляху зв'язування амонію водяними рослинами та ефективність глутамінсинтезної системи його фіксації за токсичних концентрацій амонійних іонів у воді.

Визначено, що процес трансформації сполук нітрогену у гідроекосистемах визначається характером антропогенного навантаження: найефективніша регуляція природного співвідношення нітратів, нітритів та амонію виявлена у річці рекреаційної території, менше – аграрної, а найменш ефективна притаманна річковим екосистемам урбанізованої та техногеннотрансформованої території.

**Ключові слова:** річкові екосистеми, амоній, нітрити, нітрати, антропогенне забруднення, важкі метали, вища водяна рослинність, фітопланктон.

## АННОТАЦИЯ

**Суходольская И.Л. Закономерности формирования и трансформация соединений азота в воде малых рек Ровенской области. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук по специальности 03.00.16 – экология. – Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича МОН Украины, Черновцы, 2016.

Диссертация посвящена установлению закономерностей трансформации неорганических соединений азота и влияния биотических и абиотических факторов на их баланс в речных экосистемах Ровенской области с разным уровнем антропогенной нагрузки.

Установлено, что главной формой среди соединений азота в речных экосистемах всех исследуемых территорий является аммоний. Показано, что главными факторами, регулирующими содержание и соотношение соединений азота является содержание  $O_2$ , pH, температура воды и загрязнение металлами. Определено влияние фитопланктона на содержание неорганических соединений азота в реках и выяснено участие высших водных растений в связывании аммония. Показано преимущество глутаматдегидрогеназного пути связывания аммония высшими водными растениями и эффективность глутаминсинтетазной реакции его фиксации при токсичных концентрациях аммония в воде.

Показано, что процесс трансформации соединений азота в речных экосистемах в значительной мере определяется характером антропогенной нагрузки: наиболее эффективная регуляция естественного соотношения нитратов, нитритов и аммония установлена в реке рекреационной территории, менее эффективная – аграрной, а наименее эффективная присуща речным экосистемам урбанизированной и техногенно трансформированной территорий.

**Ключевые слова:** речные экосистемы, аммоний, нитриты, нитраты, антропогенное загрязнение, тяжелые металлы, высшая водная растительность, фитопланктон.

## SUMMARY

**Sukhodolska I.L. Patterns of formation and transformation the nitrogen compounds in the small rivers' water Rivne region. – Manuscript.**

Thesis for obtaining the Candidate degree of Biological Sciences in specialty 03.00.16 – Ecology. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2016.

Thesis focuses on ascertaining of patterns of inorganic nitrogen levels formation and the impact of biotic and abiotic factors on their balance components in river ecosystems of Rivne region for the different kind of anthropogenic activity.

It is established that the main form of nitrogen bonds of river ecosystems of all investigated areas is ammonia nitrogen. It is demonstrated that the essential factors that regulate the content and ratio of nitrogen bonds are  $O_2$ , pH, water temperature and pollution by metals.  $O_2$  and pH have an indirect influence on the content and the ratio of nitrogen compounds through regulation of activity of biotic components of hydroecosystems. The total content of heavy metals in Rivne region river ecosystems is: recreational area: Zn > Ni > Fe > Mn > Co > Pb > Cu > Cd; urban area: Ni > Fe > Mn > Zn >

Co> Cu> Pb> Cd; agricultural area: Ni> Fe> Mn> Co> Zn> Cu> Pb> Cd; industrially transformed area: Fe> Ni> Mn> Co> Cu> Zn> Pb> Cd.

Specifically, phytoplankton of investigated hydro ecosystems is represented by 199 species and 205 inner taxon species composition of eight sections. Correlation Chlorophyta: Cyanophyta: Bacillariophyta were: the river of recreational area 46 : 1: 89; urbanized – 139 : 19: 84; agricultural – 107 : 13 : 116; industrially transformed – 98 : 18 : 95.

The priority of Glutamate dehydrogenase (GLDH) way of ammonia fixation by aquatic plants and effectiveness of glutamine synthetase system of its fixation in toxic concentrations of ammonia ions in the water is demonstrated.

The activity of nitrogen metabolism enzymes in higher aquatic plants is closely related with  $\text{NH}_4^+$  content in water, under the natural level of  $\text{NH}_4^+$  its fixation is done by sequentially activating of ammonia fixating enzymes of plants and in the increased content - mainly due to the NADPH-GDH-activity.

It was found out that the transformation of nitrogen bonds in hydro ecosystems is defined by degree of anthropogenic impact: the most effective natural regulation of ratio nitrates, nitrites and ammonia was found in the river of recreational area, then - the agricultural and the least efficient in river ecosystems of urban and industrially transformed areas.

**Key words:** river ecosystems, ammonia, nitrites, nitrates, anthropogenic contamination, heavy metals, higher aquatic plants, phytoplankton.