

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет *природоохоронний*
Кафедра *екології та охорони довкілля*

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: «Аналіз вітчизняних методик оцінки якості вод і їх вдосконалення
відповідно до вимог норм Європейського союзу
(на прикладі р. Дунай – м. Рені)»

Виконала студентка 2 курсу
групи *МОС-21*
спеціальності 101 – Екологія
Артвіх Юлія Олександрівна

Керівник к.т.н., доцент
Юрасов Сергій Миколайович

Рецензент д.геогр.н., професор
Лобода Наталія Степанівна

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет природоохоронний

Кафедра екології та охорони довкілля

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 101-Екологія

Освітньо-професійна програма Екологія та охорона навколишнього середовища
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

екології та охорони довкілля

Сафранов Т.А.

«10» жовтня 2022 року

З А В Д А Н Н Я

на кваліфікаційну роботу магістра

Артіх Юлії Олександрівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: «Аналіз вітчизняних методик оцінки якості вод і їх вдосконалення відповідно до вимог норм Європейського союзу (на прикладі р. Дунай – м. Рені)»

Керівник роботи Юрасов Сергій Миколайович, к.т.н., доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від ”02” березня 2022 року № 27“С”

2. Строк подання студентом роботи «10» травня 2022 року

3. Вихідні дані до роботи: дані спостережень Одеського обласного управління водних ресурсів, нормативна та технічна література з питань охорони довкілля

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

1. Фізико-географічна, кліматична, гідрологічна характеристика Дунаю;

2. Загальні відомості про якість вод і методи її оцінки;

3. Норми якості вод, метод детального аналізу і комплексних індексів ;

4. Перевірка результатів спостережень на наявність помилок;

5. Закони розподілу показників якості вод Дунаю і їх параметри;

6. Оцінка якості вод Дунаю за санітарними та рибогосподарськими нормами;

7. Оцінка якості вод Дунаю як джерела централізованого водопостачання за ДСТУ 4808:2007;

8. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):

1. Графіки зв'язку параметрів логнормального розподілу;
2. Хронологічний графік мінливості значень марганцю.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
	немає		

7. Дата видачі завдання «10» жовтня 2022 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи магістра	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи магістра	Оцінка виконання етапу	
			у %	за 4-х бальною шкалою
1	<i>Фізико-географічна, кліматична, гідрологічна характеристика Дунаю. Загальні відомості про якість вод і методи її оцінки</i>	10.10.22-16.10.22	90	5 (відмінно)
2	<i>Норми якості вод, метод детального аналізу і комплексних індексів.</i>	17.10.22-22.10.22	90	5 (відмінно)
3	<i>Перевірка результатів спостережень на наявність помилок. Аналіз часової мінливості показників якості вод Дунаю</i>	23.10.22-31.10.22	90	5 (відмінно)
	Рубіжна атестація	01.11.22-05.11.22	90	5 (відмінно)
4	<i>Закони розподілу показників якості вод Дунаю і їх параметри. Оцінка якості вод Дунаю за санітарними та рибогосподарськими нормами.</i>	06.11.22-10.11.22	90	5 (відмінно)
5	<i>Узагальнення отриманих результатів. Складення висновків, переліку посилань та списку публікацій за темою кваліфікаційної роботи магістра</i>	11.11.22-15.11.22	90	5 (відмінно)
6	<i>Подання роботи керівникові на перевірку. Внесення коректив. Оформлення остаточної електронної версії роботи та передача її на процедуру встановлення ступеня оригінальності і відсутності ознак плагіату. Оформлення керівником протоколу та висновку. Підготовка презентаційного матеріалу і доповіді до захисту. Укладення авторського договору.</i>	16.11.22-19.11.22	90	5 (відмінно)
7	<i>Подання КРМ на перевірку завідувачу кафедри, в деканат природоохоронного факультету для отримання допуску до захисту. Рецензування роботи.</i>	20.11.22-30.11.22	90	5 (відмінно)
	Інтегральна оцінка виконання етапів календарного плану (як середня по етапам)		90	A (відмінно)

Студент

Арвіх Ю.О.

Керівник роботи

Юрасов С.М.

АНОТАЦІЯ

Артвіх Ю.О. Аналіз вітчизняних методик оцінки якості вод і їх вдосконалення відповідно до вимог норм Європейського союзу (на прикладі р. Дунай – м. Рені)

Актуальність теми дослідження. Наразі нагальне питання у сфері екології є оцінка якості вод. Оцінка якості вод необхідна при вирішенні великої кількості екологічних завдань, особливо і при нормуванні скидів забруднювальних речовин за стічними водами.

За нормами ЄС оцінка якості вод проводиться шляхом аналізу частоти перевищення нормативів за показниками якості вод, тобто водний об'єкт відповідає вимогам санітарних норм, якщо кількість перевищень постійного нормативу за кожним показником становить не більше 10% від загальної кількості значень цього показника, отриманих за попередній період часу та використаних при оцінці якості вод; для рибогосподарських норм - 5%. Цю умову слід застосовувати і до контрольних ділянок у розрахунках гранично допустимих скидів забруднювальних речовин.

Намір України вступити до ЄС покладає її державне законодавство (зокрема, природоохоронне) привести у відповідність із законодавством ЄС. Це положення робить удосконалення методів оцінки якості вод актуальним завданням на даний час.

Мета. Розробка пропозиції щодо вдосконалення вітчизняних методик оцінки якості вод з урахуванням вимог норм країн ЄС.

Задачі дослідження: зібрати інформацію про р. Дунай та якість його вод; виконати аналіз результатів спостережень на р. Дунай – м. Рені на наявність грубих похибок; визначити параметри законів розподілу показників якості вод; проаналізувати хронологічну мінливість цих показників та за наявності трендів апроксимувати їх; розробити методику розрахунку значень показників якості вод із заданою забезпеченістю для оцінки якості вод відповідно до вимог норм країн ЄС.

Об'єкт дослідження – якість вод річки Дунай.

Предмет дослідження – часова мінливість показників якості вод.

Методи дослідження. При виконанні дослідження використовувалися методи математичної статистики та порівняльного аналізу інформації.

Наукова новизна. Елементи наукової новизни полягають в визначенні параметрів законів розподілу показників якості вод р. Дунай – м. Рені та запропонованні удосконалення вітчизняних методик оцінки якості вод відповідно вимогам норм країн ЄС.

Результати дослідження. За попередній період часу та на перспективу при нормуванні скидів забруднюючих речовин зі стічними водами оцінка якості води на контрольних ділянках водних об'єктів відповідатиме вимогам стандартів ЄС щодо частоти перевищення ГДК, якщо в розрахунках використовувати значення показники якості води із забезпеченістю 5 або 10 % залежно від призначення водних об'єктів: 5 % - для рибогосподарських об'єктів; 10% - для господарсько-питного та рекреаційного водокористування.

Оцінку та прогнозування показників якості води із заданою забезпеченістю появи краще здійснювати за допомогою логнормального закону, апроксимацію трендів показників у часі – експоненціальним законом.

Нормування часових рядів значень показників якості води по лінії тренду, апроксимованою експоненціальним законом, усуває тренд преобразованого ряду і формально робить логнормальний закон його розподілу однопараметричним: середнє значення логарифмів рядів, нормованих експоненціальною лінією тренду, стає рівним нулю. Цього не спостерігається, коли тренд апроксимується лінійною залежністю.

Оцінка класу водних об'єктів як джерела централізованого водопостачання та узагальнена характеристика їх стану за ДСТУ 4808:2007 краще відображатиме реальність та відповідатиме нормам ЄС, якщо: замість середніх та максимальних значень показників якості води використовувати їх значення з забезпеченістю 10%; оцінювати дробові значення індексів за показниками; клас об'єкта, визначати за блоковим індексом з найбільшим значенням; узагальнений індекс якості води об'єкта знаходити як середнє значення індексів усіх показників без поділу на групи.

Структура і обсяг роботи. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку посилань, додатків. Робота містить 20 таблиць і 5 рисунків. Загальний обсяг роботи – 70 сторінок. Список літературних джерел складає 32 найменування.

Ключові слова: річка Дунай; якість вод; мінливість показників; закони розподілу показників; санітарні норми, рибогосподарські норми; норми країн ЄС; частота перевищення нормативу.

SUMMARY

Artvikh Yu.O. Analysis of domestic water quality assessment methods and their improvement in accordance with the requirements of European Union norms (on the example of the Danube River - Reni)

Relevance of the research topic. Currently, an urgent issue in the field of ecology is the assessment of water quality. Assessment of water quality is necessary when solving a large number of environmental problems, especially when regulating pollutant discharges by wastewater.

According to the EU standards, water quality assessment is carried out by analyzing the frequency of exceeding standards by water quality indicators, i.e. a water body meets the requirements of sanitary standards, if the number of exceedances of the permanent standard for each indicator is no more than 10% of the total number of values of this indicator obtained for the previous period of time and used in water quality assessment; for fisheries standards - 5%. This condition should also be applied to the control areas in the calculations of the maximum allowable discharges of pollutants.

Ukraine's intention to join the EU obliges its state legislation (in particular, environmental protection) to be brought into line with EU legislation. This provision makes the improvement of water quality assessment methods an urgent task at present.

Goal. Development of a proposal to improve methods of water quality assessment, taking into account the requirements of the norms of EU countries.

Research tasks: to collect information about the Danube River and the quality of its waters; perform an analysis of the results of observations on the Danube River - Reni for the presence of gross errors; to determine the parameters of the laws of the distribution of the indicators of social security; analyze the chronological variability of these indicators and, in the presence of trends, approximate them; to develop a methodology for calculating the values of the indicators of water quality (WQ) with a given security for the assessment of WQ in accordance with the requirements of the norms of EU countries.

The *object* of research is the water quality of the Danube River.

The *subject* of the study is the temporal variability of water quality indicators.

Research methods. The research was carried out using the methods of mathematical statistics and comparative analysis of information.

Scientific novelty. The elements of scientific novelty consist in determining the parameters of the laws of the distribution of WQ indicators of the Danube River - the city of Reni and proposing the improvement of domestic methods of WQ assessment in accordance with the requirements of the norms of the EU countries.

Results of the research. For the previous period of time and for the future, when normalizing discharges of polluting substances with wastewater, the assessment of water quality at the control areas of water bodies will meet the requirements of EU standards regarding the frequency of exceeding the MPC, if the

values of water quality indicators are used in the calculations with a margin of 5 or 10%, depending on purpose of water objects: 5% - for fishing objects; 10% - for domestic drinking and recreational water use.

It is better to estimate and forecast water quality indicators with a given probability of occurrence using the lognormal law, and to approximate the trends of indicators over time using the exponential law.

Normalization of the time series of values of water quality indicators along the trend line approximated by the exponential law eliminates the trend of the transformed series and formally makes the lognormal law of its distribution one-parametric: the average value of the logarithms of the series normalized by the exponential trend line becomes zero. This is not observed when the trend is approximated by a linear relationship.

The assessment of the class of water bodies as a source of centralized water supply and the generalized description of their condition according to DSTU 4808:2007 will better reflect reality and comply with EU standards if: instead of the average and maximum values of water quality indicators, use their values with a margin of 10%; estimate fractional values of indices by indicators; object class, to be determined by the block index with the largest value; the generalized water quality index of the object is found as the average value of the indices of all indicators without division into groups.

Structure and scope of work. The work consists of an introduction, four sections, conclusions, a list of references, and appendices. The work contains 20 tables and 5 figures. The total volume of work is 70 pages. The list of literary sources includes 32 titles.

Keywords: Danube river; water quality; variability of indicators; laws of distribution of indicators; sanitary standards, fishery standards; norms of EU countries; the frequency of exceeding the norm.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	10
ВСТУП	11
1 КОРОТКА ХАРАКТЕРИСТИКА ДУНАЮ	13
1.1 Географічна характеристика	13
1.2 Гідрологічна та кліматична характеристики	15
1.3 Результати гідрохімічних спостережень	18
2 ОЦІНКА ЯКОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД	21
2.1 Загальні відомості про якість вод і методи її оцінки	21
2.2 Норми якості вод	23
2.3 Метод детального аналізу	35
2.4 Метод комплексних індексів	36
3 МІНЛИВІСТЬ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ВОД ДУНАЮ	42
3.1 Перевірка результатів спостережень на наявність помилок	42
3.2 Закони розподілу показників якості вод	42
3.3 Параметри законів розподілу показників якості вод Дунаю	45
3.4 Пропозиції по вдосконаленню вітчизняних методик оцінки якості вод	52
4 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ	54
4.1 Оцінка якості вод Дунаю за санітарними та рибогосподарськими нормами	54
4.2 Оцінка якості вод Дунаю як джерела централізованого водопостачання за ДСТУ 4808:2007	59
ВИСНОВКИ	64
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	65
ДОДАТОК	70

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

км	– кілометр;
тис.	– тисяча;
га	– гектар;
мб	– мілібар;
мм	– міліметр;
хв.	– хвилина;
м/с	– метр за секунду;
см	– сантиметр;
м	– метр;
K^+	– іон калію;
Na^+	– іон натрію;
Mg^{2+}	– іон магнію;
Ca^{2+}	– іон кальцію;
Cl^-	– хлорид-іон;
SO_4^{2-}	– сульфат-іон;
HCO_3^-	– гідрокарбонат-іон;
г/дм ³	– грамів в дециметрі кубічному;
мг/дм ³	– міліграмів в дециметрі кубічному;
Cu^{2+}	– іон міді;
Pb^{2+}	– іон свинцю;
Ni^{2+}	– іон нікелю;
Zn^{2+}	– іон цинку;
<i>pH</i>	– показник концентрації іонів водороду;
<i>сер</i>	– середнє значення;
<i>min</i>	– мінімальне значення;
<i>max</i>	– максимальне значення;
<i>p%</i>	– ймовірність (частота).

ВСТУП

Наразі нагальне питання у сфері екології є оцінка якості вод (ЯВ). Оцінка ЯВ необхідна при вирішенні великої кількості екологічних завдань, особливо і при нормуванні скидів забруднювальних речовин (ЗР) за стічними водами, адже при розрахунках гранично допустимих скидів (ГДС) ЗР [7] оцінюється і якість фоновому стану водного об'єкта, який розглядається (за межами зони впливу скиду стічних вод).

За нормами ЄС оцінка ЯВ проводиться шляхом аналізу частоти перевищення нормативів за показниками ЯВ [13], тобто водний об'єкт відповідає вимогам санітарних норм, якщо кількість перевищень постійного нормативу за кожним показником становить не більше 10% від загальної кількості значень цього показника, отриманих за попередній період часу та використаних при оцінці ЯВ; для рибогосподарських норм - 5%. Цю умову слід застосовувати і до контрольних ділянок у розрахунках ГДС ЗР.

Намір України до ЄС покладає її державне законодавство (зокрема, природоохоронне) привести у відповідність із законодавством ЄС. Це положення робить удосконалення методів оцінки ЯВ актуальним завданням на даний час.

Мета дослідження – розробка пропозиції щодо вдосконалення методик оцінки якості вод з урахуванням вимог норм країн ЄС.

Завдання дослідження: зібрати інформацію про р. Дунай та якість його вод; виконати аналіз результатів спостережень на р. Дунай – м. Рені на наявність грубих похибок; визначити параметри законів розподілу показників ЯВ; проаналізувати хронологічну мінливість цих показників та за наявності трендів апроксимувати їх; розробити методику розрахунку значень показників ЯВ із заданою забезпеченістю для оцінки ЯВ відповідно до вимог норм країн ЄС.

Об'єкт дослідження – якість вод річки Дунай.

Предмет дослідження – часова мінливість показників якості вод.

Огляд сучасної технічної літератури [3, 8, 10, 16, 21, 24, 25, 26] показав, що запропонований автором підхід до оцінки ЯВ нині відсутній.

Елементи наукової новизни полягають в визначенні параметрів законів розподілу показників ЯВ та запропонуванні удосконалення вітчизняних методик для оцінки ЯВ відповідно вимогам норм країн ЄС.

При вирішенні поставленого завдання використано результати щомісячних спостережень за 2001-2017 р.р. на річці Дунай у районі м. Рені.

Основні положення роботи опубліковано в матеріалах конференцій (2 – молодих вчених ОДЕКУ) і наукових статтях (1 – у індексованому виданні Scopus).

1 КОРОТКА ХАРАКТЕРИСТИКА ДУНАЮ

1.1 Географічна характеристика

Річка Дунай бере початок на східних схилах Шварцвальду; утворюється злиттям двох гірських річок – Бреге і Брігах. Вона є найбільшою річкою Центральної і Південно-Східної Європи і належить до басейну Чорного моря. За довжиною й площею водозбору Дунай – друга річка в Європі і займає 24-е місце серед річок Землі.

Впадаючи в Чорне море, річка утворює велику дельту. Довжина Дунаю 2850 км, площа басейну 817 тис.км², вона перевищує площу України (604 тис. км² і становить 8 % від загальної території Європи. Пересічна річна витрата води в гирлі 6430 м³/сек., найбільша – 20000 м³/сек. Довжина судноплавних шляхів Дунаю та його приток – понад 5000 км. Найбільшими притоками Дунаю, які розпочинаються на території України є рр.. Тиса, Прут, Серет. Вони утворюють близько 15 км³ води за рік, і це лише 7,3% річного стоку Дунаю. На території України проходить ділянка пониззя р. Дунай від м. Рені і до її гирла (170 км). Об'єм води в дельті Дунаю розподіляється за руслами наступним чином: Кілійське гирло – 58%, Сулинське – 19% і Георгіївське – 23%. Найбільш багатководним із перелічених вище вважається саме Кілійський рукав (129 км³/рік), що проходить по прикордонній території Румунії та України [1].

Завдяки водопостачанню із Дунаю у Західній Європі забезпечується 80 млн. людей. У басейні Дунаю на одного жителя припає у два рази більше води, аніж у басейнах Дніпра і Дністра.

Дунай – найкаламутніша річка Європи. Каламутність води Дунаю біля м. Вилкового становить 850-880 і навіть 1300 г осаду на м³, але в осінньо-зимовий період, при мінімальному стоці, лише до 8 г, частіше 10-40 г. У придонному шарі до 10 г і більше на м³. Загальна маса твердого стоку річки становить від 45 до 85 млн т на рік [2].

Загальний обсяг промислових, комунальних і сільськогосподарських стічних вод із усього басейну ріки Дунай у 1990-х роках становив 20 км^3 на рік або близько 10% його стоку. Загальний забір води з вододжерел басейну Дунаю в межах України становить 2 км^3 , або 5,8% від загального забору прісної води в Україні. Для підтримки необхідної якості води опрісненого озера в озеро Сасик щорічно подається до 1 км дунайської води. Дунай забезпечує майже половину загального стоку річок Чорноморського басейну [3].

Якісний склад річкових вод часто залежить від витрат і фаз водного режиму. Виходячи з цього, розглянемо це питання більш детально для Нижнього Дунаю з урахуванням стоку, динаміки рівнів води, затоплення територій.

Витрата води р. Дунай становить $6460 \text{ м}^3/\text{с}$. Обсяг середньорічного стоку Дунаю становить 203 км^3 . У посушливі роки водність Дунаю значно нижча, а річний стік коливається від $123 \text{ км}^3/\text{рік}$ (1921) до $313 \text{ км}^3/\text{рік}$ (1941) у багатоводні роки. Найбільш багатоводними місяцями на Дунаї є квітень, травень і червень: на кожен з цих місяців припадає до 10-12% річного стоку. Найменший річний сток у вересні-жовтні (5,5-6,0 %). Максимальна добова витрата води під час весняної повені досягає 12-16 тис. м^3 . У маловодні періоди(межень) вони зменшуються до 1,3-1,5 тис. м^3 , тобто більш ніж у 10 разів [4].

Із середини минулого століття розпочалося активне освоєння заплави нижнього Дунаю. У 1955-1970 рр. уздовж українського берега Дунаю від м. Рені до Вилкового було створенно комплекс протипаводкових гідротехнічних споруд для захисту населених пунктів, портових споруд, промислових підприємств, сільськогосподарських угідь, рибницьких ставків і меліоративних споруд від затоплення, який має протяжність 239 км, що включає 215 км дамб та 13 шлюзів-регуляторів, які призначенні для водного господарства Дунайських озер [5].

Величезні площі заплави між річкою та Дунайськими озерами були

осушені та перетворені на сільськогосподарські угіддя, а озера використовувалися як резервуари для питної води, зрошення та рибництва, для захисту прилеглих заплавноїх земель від затоплення та регулювання накопичення води в резервуарах для зрошення. Будівництво дамби вздовж Дунаю (на відстані 100-150 м від річки) на ділянці Рені - Ізмаїл (55 км), де русло має найбільшу ширину (місцями до 1600 м і до 20 м), перекрила природний водообмін з озерами та затоплення заплави. Більша частина заплави після 1960-х років була перетворена на зрошування сільськогосподарські угіддя якості води (слабко забруднена) [6].

1.2 Гідрологічна та кліматична характеристики

Гідрологічна характеристика. Дунай має складний гідрологічний режим. Добре виражені три його фази: весняна повінь, літня та осіння повінь, осіння та зимова межені. У лютому-квітні починається весняна повінь; у верхній і середній течії Дунаю триває до травня, у низов'ях - до червня. Повені зазвичай починаються під час дощів і танення снігу в горах. Нерівномірний вплив цих факторів у різних частинах басейну призводить до різких коливань рівня води. Якщо паводкові хвилі або літні водопілля на великих притоках збігаються за часом, то дунайська вода заливає заплаву. У другій половині літа спостерігається зниження рівня, яке переривається невеликими підвищеннями від дощових паводків. Причиною осінньої павені є дощі в жовтні-листопаді. Теплі талі зими спричиняють підняття води, що часто пов'язано із заторами та призводить до затоплення прибережних рівнин. У холодні зими Дунай має найнижчий рівень води. Річна амплітуда коливань рівня води коливається від 4,5-5,5 м біля Рені (Одеська область) до 6-8 м білям. Будапешта. Середня річна витрата у верхній течії (біля Регенсбурга, Німеччина) становить 420, у середній течії (біля Відня) - 1900, в гирлі - 6430 м³/сек. Максимальна витрата води в нижній течії становить близько 20 тис., мінімальна – 1800 м³/сек. Середній річний стік близько 203

км³ на рік (з них 123 км³ — з гирла Кілії). Лише в холодні зими Дунай замерзає на 1,5-2 місяці. Щороку він переносить у Чорне море близько 120 мільйонів тонн осадів і розчинених мінералів. Каламутність води в лимані близько 200 г/м³. Вода гідрокарбонатно-кальцієва з мінералізацією в нижній течії: весною 360 мг/дм³, влітку - 355, восени - 410, взимку - 445 мг/дм³ [7].

Мережа гідрологічних спостережень. У басейні річки Дунай мережа гідрологічного моніторингу включає 60 гідрологічних постів, розташованих на 32 річках з 310 водотоками. Із 60 гідрологічних постів спостережень 6 розташовано на річці Дунай у суббасейні Нижнього Дунаю, 40 гідрологічних постів розташовано на водотоках у суббасейні Тиси, 13 гідрологічних постів розташовано на річках басейну Пруту і лише 1 гідрологічний пост знаходиться в суббасейні Сірету.

Дунай має велике економічне значення для всіх придунайських країн, адже дана річка судноплавна на 2500 км від гирла. Для поліпшення умов судноплавства було побудовано мережу каналів, на окремих ділянках поглиблено фарватер, проведено днопоглиблення берегів тощо. Дунайські канали пов'язані з басейнами Рейну, Ельби, Одрі та Чорного моря (зокрема, в Румунії побудовано Дунай-Чорне море). Головні порти: Регенсбург, Братислава, Відень, Будапешт, Белград, в межах України - Рені, Ізмаїл, Кілія, Вилкове.

Річний вилов риби близько 600 тис. тонн. Гідроенергетичний потенціал нижнього Дунаю в звичайний рік за водністю становить близько 42 млрд кВт/год. На річці знаходяться гідроелектростанції «Залізні ворота» і «Залізні ворота-2» (Сербія, Румунія) і каскад з 14 гідроелектростанцій в межах Австрії, де вода використовується для зрошення та водопостачання. У межах України утворюється близько 5,7 км³ стоку, де розташовано 8% площі її дельти та частина лівобережної заплави. У нижній течії розташована група заплавлених озер, серед них оз. Кагул, Ялпуг, Котлабух. Велика частина заплави і дельти (74,1 тис. га) під час паводків затоплюється і частково заболочується. В Україні збудовано першу чергу Дунайсько-Дністровської

зрошувальної системи. У дельті Дунаю створено Дунайський біосферний заповідник[8].

Транскордонний басейн річки Дунай вже давно є об'єктом міжнародного співробітництва. Із початку 2-гої половини 18 століття було підписано ряд міжнародних угод про умови судноплавства. В останні десятиліття вони були складні з екологічними напрямками: «Декларація придунайських країн про співпрацю в галузі управління водними ресурсами Дунаю» (1985 р., Бухарест), «Конвенція про співробітництво з метою захисту та стійкого використання річки Дунай» (1994 р., Софія, жовтень 1998 р.), ратифікований 13 придунайськими країнами та ЄС, Україна – березень 2003 р.). Останній створив робочий орган — Міжнародну комісію з охорони річки Дунай з постійним секретаріатом у Відні, з проблемами сучасного управління транскордонним басейном з пріоритетом збереження довкілля. Існують також інші інституції з тематичним співробітництвом у басейні, такі як - Міжнародний Дунай Комісія з судноплавства (з 1954 р.), Міжнародна асоціація з вивчення Дунаю (з 1956 р.), Міжнародна асоціація гідротехнічних споруд у басейні Дунаю (з 1956 р.). 1993) та інші. Деякі види господарської діяльності на річці (рибальство, гідроенергетика тощо) регулюються двосторонніми угодами про співробітництво між придунайськими країнами в акваторії та прилеглих територіях.

Кліматичні умови. Район басейну річки Дунай розташований повністю в помірних широтах і характеризується помірним кліматом, але його фрагментація визначає те, що прояв помірного клімату буде різним для різних суббасейнів. Суббасейни річок Тиса, Прут і Сірет розташовані в лісистій атлантико-континентальній області, а суббасейн Нижнього Дунаю — у степовій атлантико-континентальній. Значна частина суббасейнів річок Тиса, Прут, Сірет розташована в Українських Карпатах. У цій частині басейну Дунаю середня кількість опадів становить 1200 мм, в окремі роки до 1650 мм. У межах Закарпатської низовини суббасейн Тиси може отримувати 690-1100 мм на рік, а басейни Пруту та Сірету в Карпатському регіоні отримують 650

890 мм. Для басейну нижнього Дунаю річна кількість опадів коливається від 370 до 520 мм, але в середньому 500 мм. Найбільша кількість опадів випадає в теплу пору року (квітень-жовтень) - 60-70%. У цей період в Українських Карпатах становить 800-1000 мм, на Закарпатській низовині - 550-600 мм, в Карпатах - 475-600 мм. У суббасейні Нижнього Дунаю в теплий період випадає 275-325 мм. У холодну пору року (листопад-березень) кількість опадів рідко перевищує 30-40% річної кількості. Так, в Українських Карпатах у холодний період падає до 500-600 мм. Закарпатська низовина займає басейн Тиси до 250-300 мм. У Карпатському регіоні частини суббасейнів Пруту та Сірету в холодний період падають до 175-300 мм. У суббасейні Нижнього Дунаю в холодну пору року вона падає до 200 мм. Тривалість снігового покриву коливається від 70 до 150 днів у суббасейнах річок Тиса, Прут і Сірет, максимальна – у гірських частинах цих суббасейнів. У басейні нижнього Дунаю тривалість літнього снігового покриву рідко може перевищувати 40-50 днів. Розподіл температури повітря в басейні Дунаю також нерівномірний. Середня багаторічна температура повітря в басейні нижнього Дунаю найвища в районі басейну Дунаю, близько 10,5 градусів за Цельсієм. У суббасейнах річок Тиса, Прут і Сірет в Українських Карпатах середньорічна температура становить близько 4,0 градусів, але на південному заході гір у межах Закарпаття середньорічна температура підвищується до 8,0-9,0 градусів. Низовина, суббасейн р. Тиса. На північний схід від гір, у межах Карпат, середньорічна температура опускається до 7,0 градусів [8].

1.3 Результати гідрохімічних спостережень

У роботі використані результати термінових спостережень за якістю вод р. Дунай – м.Рені на кордоні з Румунією за 2001–2017 рр. Усього розглянуто 26 показниками ЯВ: завислі речовини, вміст головних іонів (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+}), загальна мінералізація води, pH , вміст біогенних речовин (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), Si , розчинений кисень, біохімічне

споживання кисню за 20 діб (BCK_{20}) та хімічне споживання кисню (XCK), перманганатне окислення, Fe , Zn , Cu , Mn , Cr^{6+} , фенолів, нафтопродуктів ($НП$), синтетичних поверхнево-активних речовин ($СПАР$) та фосфатів.

Характеристики рядів спостережень за показниками ЯВ приведено в табл. 1.1. У таблиці дані: загальна кількість вимірюваних значень показника (N); мінімальне (C_{MIN}), середнє ($C_{СЕР}$) та максимальне (C_{MAX}) значення показника; середньоквадратичне (стандартне) відхилення ряду спостережень (σ); абсолютна похибка середнього значення ряду ($\Delta(C_{СЕР})$).

Таблиця 1.1 – Характеристики рядів спостережень за якістю
вод р. Дунай–м. Рені

Показник	Рені (відстань від кордону з Румунією 0 км)					
	<i>N</i>	<i>C_{MIN}</i>	<i>C_{СЕР}</i>	<i>C_{МАХ}</i>	σ	$\Delta(C_{СЕР})$
Завислі речовини, мг/дм ³	178	1,7	39,5	222	41,4	±6,2
Гідрокарбонати, мг/дм ³	181	133	182	260	22,5	±3,3
Натрій + калій, мг/дм ³	179	2,40	20,7	49,0	6,51	±1,0
Кальцій, мг/дм ³	181	35,7	53,2	71,2	6,99	±1,0
Магній, мг/дм ³	181	9,20	13,9	26,5	2,49	±0,37
Сульфати, мг/дм ³	181	23,0	38,9	64,8	6,85	±1,0
Хлориди, мг/дм ³	181	14,4	28,4	54,6	6,05	±0,90
Мінералізація, мг/дм ³	160	254	340	457	42,7	±6,8
<i>pH</i>	181	7,60	8,06	8,60	0,158	±0,023
Азот амонійний, мг/дм ³	159	0,026	0,187	0,760	0,143	±0,023
<i>БСК₂₀</i> , мг/дм ³	163	1,30	4,81	10,6	1,99	±0,31
Кремній, мг/дм ³	157	0,500	3,29	8,00	1,26	±0,20
Нітрати, мг/дм ³	155	1,60	5,46	12,9	1,83	±0,29
Нітрити, мг/дм ³	154	0,018	0,0682	0,173	0,0232	±0,0037
Перманг. окисл., мг/дм ³	167	2,20	3,74	7,40	0,869	±0,13
Розчин. кисень, мг/дм ³	172	5,70	9,55	13,8	1,97	±0,30
Фосфати, мг/дм ³	180	0,021	0,152	0,302	0,0568	±0,0085
<i>ХСК</i> , мг/дм ³	169	8,00	18,0	34,0	5,25	±0,81
<i>СПАР</i> , мг/дм ³	132	0,002	0,0312	0,184	0,0256	±0,0045
Залізо, мг/дм ³	181	0,008	0,0580	0,270	0,0449	±0,0067
Марганець, мг/дм ³	146	0,010	0,0487	0,200	0,0415	±0,0069
Мідь, мг/дм ³	110	0,001	0,00266	0,013	0,00201	±0,00038
Нафтопродукти, мг/дм ³	178	0,004	0,0186	0,050	0,00855	±0,0013
Феноли, мг/дм ³	136	0,001	0,00145	0,005	0,000697	±0,00012
Хром 6+, мг/дм ³	155	0,001	0,00192	0,006	0,00107	±0,00017
Цинк, мг/дм ³	67	0,001	0,0188	0,060	0,0139	±0,0034

2 ОЦІНКА ЯКОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД

2.1 Загальні відомості про якість вод і методи її оцінки

На практиці якість води – це її характеристика, яка представлена сукупністю показників, які відображають потреби водокористувача в складі і властивостях вод і дозволяє оцінити якість води відповідно до їх призначення.

Під оцінкою якості води розуміється висновок про її відповідність або невідповідність нормам конкретного використання води чи ступеня чистоти чи забруднення з дослідницькими цілями.

«Водокористувач» і «призначення» в даному випадку – поняття, що вживаються в широкому значенні: гідробіонти також «використовують» воду як середовище.

Оцінка якості води є словесною рисою. Вона може бути двобальною або мати кілька балів (класів, категорій). Двобальною оцінкою може бути, наприклад, придатність води для господарсько-питних, комунально-побутових, рибогосподарських та інших практичних потреб. В останньому випадку вода оцінюється як чиста або брудна; відповідає вимогам норм, що розглядаються, або не відповідає їм; придатна для певних потреб або не придатна.

Коли оцінка складається з кількох балів (категорій), то вона характеризує ступінь чистоти або забруднення води, наприклад, дуже чиста, чиста, достатньо чиста, слабо забруднена, помірно забруднена тощо. Ця оцінка використовується в дослідницьких цілях при порівнянні умоврізних водойм, при дослідженні мінливості водних умов і т. д. У практичному водокористуванні така оцінка не потрібна.

Для оцінки ЯВ води необхідні не тільки значення характеристик, а й їх норми, які є критеріями властивості. Основними критеріями якості є гранично допустимі концентрації (ГДК) забруднюючих речовин, санітарно-гігієнічні та

рибогосподарські нормативи, які входять до складу санітарних та рибогосподарських нормативів відповідно. Крім того, критерії якості також включають орієнтовні безпечні рівні впливу (ОБРВ), орієнтовно допустимі рівні (ОДР) і середні летальні концентрації (LC_{50}) забруднюючих речовин.

ОБРВ та ОДР речовин вводяться тимчасово до розробки для них ГДК. Середні летальні концентрації використовують, коли необхідно оцінити допустимий вміст суміші ЗР у воді. У цих випадках критерієм служить $0,01LC_{50}$.

Оцінку якості вод можна виконати декількома способами, а саме:

- методом детального аналізу;
- методом комплексних індексів (показників);
- методами біоіндикації та біотестування як довкілля живих організмів.

Детальний аналіз порівнює виміряне (розраховане) значення кожного показника з його нормативом (ГДК). Оцінка, як правило, двобальна: якщо хоча б один показник перевищує норму, вважається, що вода не відповідає нормі (брудна); в іншому випадку відповідає нормі (чистий).

Особливістю оцінки якості води методом комплексних показників є те, що для всієї сукупності показників (або її частини) розраховується значення комплексного індексу та дається узагальнена словесна характеристика води за відповідною шкалою (оцінка має декілька балів) [2, 3, 6, 14, 15, 30, 31].

Біоіндикація та біотестування дозволяють оцінити ЯВ як середовище існування живих організмів. Ці методи оцінюють ЯВ за реакцією живих організмів: біоіндикація на основі гідробіологічних спостережень – у природних умовах, біотестування – у лабораторних умовах. Індикаторами реагування можуть бути зміни у видовому різноманітті організмів, зникнення окремих видів, розподіл біомаси за видами, відносна смертність живих організмів та інші [31].

Методи комплексних індексів, біотестування та біоіндикації дають характеристику води в цілому (узагальнену). Інформація про окремі показники або відсутня, або втрачена. Тому з усіх існуючих методів оцінки

ЯВ головним є метод детального аналізу. Він незамінний, коли мова йде про здоров'я людини, коли користувачеві важливо знати про стан води за конкретними показниками. У всіх варіантах практичного водокористування узагальнення (усереднення) інформації не має сенсу.

Для отримання достовірної оцінки ЯВ на основі гідрохімічних спостережень необхідно виключити результати, що містять грубі неточності (похибки).

2.2 Норми якості вод

Санітарні норми використовуються при оцінці якості води господарсько-побутового призначення. Відповідно до цих стандартів (як і інших стандартів) якість води оцінюється методом детального аналізу на основі порівняння значення кожного показника по всій сукупності з його нормативним значенням.

Господарсько-питні об'єкти - водні об'єкти, які використовуються як джерела централізованого водопостачання, а також для водопостачання підприємств харчової промисловості. До водойм комунально-господарського призначення належать водойми для купання, спорту та відпочинку.

Норми якості води водних об'єктів включають в себе: загальні вимоги до складу і властивостей водних об'єктів, які використовуються для розглянутих видів водокористування (табл. 2.1); перелік ГДК речовин у водних об'єктах, що використовуються для господарсько-питних і комунально-побутових потреб.

У переліку ГДК зазначаються: повна назва речовини, лімітуюча ознака шкідливості (ЛОШ), нормативне числове значення (норматив) і клас небезпеки. У переліку санітарно-гігієнічних ГДК речовини за ЛОШ поділяються на три групи: перша група об'єднує речовини з санітарнотоксикологічною ЛОШ; друга – з органолептичною ЛОШ; третя – із загально-санітарною ЛОШ [9,18].

18	Цинк, мг/дм ³	загальносан.	3	1,0
19	Азот нітритний,	сан.-токс.	2	1,0
20	Кремній, мг/дм ³	орг.-лепт.	2	10
21	Натрій, мг/дм ³	орг.-лепт.	2	200

Якщо вимоги норм не виконуються хоча б по одному з показників, то водний об'єкт або його ділянка вважаються забрудненими.

У випадку використання водного об'єкта для різних видів водокористування до якості його води ставляться вимоги того виду, у якого найбільш жорсткі норми.

При господарсько-питному та комунально-побутовому використанні водних об'єктів норми якості води [12] повинні дотримуватись: 1) у водотоках – на ділянці в 1 км вище за межу району водокористування (контрольний створ розташовується на відстані 1 км); 2) у водоймах – на відстані 1 км від меж району водокористування в усі боки.

Якщо природні властивості і склад води не відповідають нормам водокористування, то ці природні властивості та склад води повинні витримуватись у місцях водокористування.

Рибогосподарські норми використовують для оцінки якості вод у водних об'єктах рибогосподарського призначення [12].

Рибогосподарські водні об'єкти можуть бути трьох категорій:

- до вищої категорії відносять місця розташування нерестовищ, масового нагулу та зимових ям особливо цінних видів риби та інших водних організмів, а також водойм для штучного розведення риби та інших водних організмів;

- до першої категорії належать водні об'єкти, що використовуються для збереження та відтворення цінних видів риби з високою чутливістю до вмісту кисню;

- до другої категорії належать водні об'єкти, що використовуються для інших рибогосподарських цілей.

Норми якості води для водних об'єктів включають: загальні вимоги до

складу та властивостей води у водних об'єктах, що використовуються для розглянутих видів водокористування; перелік ГДК для речовин у воді водойм, що використовуються для рибогосподарських цілей.

У списках ГДК вказується повна назва речовини, ЛОШ і нормативне числове значення (норма).

У переліку рибогосподарських ГДК речовини поділені на п'ять груп за ЛОШ: у три перші групи об'єднані речовини за такими ж ЛОШ, що і у переліку санітарно-гігієнічних ГДК; четверту групу складають речовини з токсикологічною ЛОШ; п'яту – з рибогосподарською ЛОШ [9].

При оцінці якості води значення показників (вимірних або розрахованих) зіставляють з нормативами.

У відповідності з рибогосподарськими нормами ефект сумарної дії мають усі речовини з однаковою ЛОШ.

Показники, які нормовані без ЛОШ, не мають ефекту сумачії.

Якщо вимога норм не виконується хоча б по одному з показників, то водний об'єкт або його ділянка вважаються забрудненими.

При рибогосподарському використанні водного об'єкта норми якості води повинні виконуватись в усьому водному об'єкті, починаючи з контрольного створу, який визначається у кожному конкретному випадку органами охорони навколишнього природного середовища України, але не далі як за 500 м від місця скиду стічних вод [12].

Таблиця 2.3 – Рибогосподарські і санітарно-гігієнічні ГДК деяких речовин

Показник	Рибогосподарські ГДК		Санітарно-гігієнічні ГДК	
	ЛОШ	ГДК, мг/дм ³	ЛОШ	ГДК, мг/дм ³
Аміак	токсикологічна	0,05	загальносаніт.	2,0
Анілін	–“–	0,0001	санітарно-токс.	0,1
Гексахлоран	–“–	0,01	органолептична	0,02
ДДТ	–“–	0	санітарно-токс.	0,1
Кадмій	–“–	0,005	–“–	0,01

Карбофос	–“–	0	органолептична	0,05
Метанол	санітарно-токсик.	0,1	санітарно-токс.	3,0
Метазін	органолептична	1,0	органолептична	0,3
Нафтопрод.	рибогосподарська	0,05	органолептична	0,3
Ентобактер.	загальносанітарна	10,0	–	–

Розроблені слідом за санітарно-гігієнічними ГДК рибогосподарські нормативи стали логічним доповненням до водного санітарного законодавства. «Правила охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами» і «Правила санітарної охорони морів» містять ГДК шкідливих речовин для водних об'єктів господарсько-питного, комунально-побутового водокористування і для рибогосподарських водойм.

Рибогосподарські і санітарно-гігієнічні ГДК відрізняються (табл. 2.3).

Якщо природні властивості і склад води не відповідають нормам водокористування, то ці природні властивості та склад води повинні витримуватись у місцях водокористування.

Норми якості вод країн ЄС. З метою гармонізації українського законодавства із законодавством Європейського Союзу [11] (ЄС) подальший розвиток законодавства в Україні у галузі охорони та економічного використання водних ресурсів буде здійснюватися на основі директив Ради ЄС у цій галузі.

Директиви ЄС щодо вод для купання, пиття та риболовлі датуються 1976 р. У 80-90-ті роки ці директиви були змінені та доповнені.

Фізичні, хімічні та мікробіологічні параметри (показники), встановлені для води для певного водокористування, містяться в додатках до Директив та є їх невід'ємною частиною.

Країни-члени Співтовариства зобов'язані встановлювати стандарти принаймні настільки суворо, як ті, що вказані в додатках, як обов'язкові (у відповідній колонці). Ці країни мають право встановлювати жорсткіші правила в будь-який час. Якщо стандарти не вказані для будь-яких показників у додатках, тоді держави-члени Співтовариства не можуть встановлювати для

них будь-які значення, поки ці значення не будуть визначені [11,17].

Якщо значення показника в додатках зазначено як оптимальне (стоїть у відповідній колонці), то незалежно від того, вказано чи не обов'язкове значення, держави-члени Співтовариства, встановлюючи свої стандарти, повинні намагатися дотримуватися ці значення.

Держави-члени повинні вжити заходів для забезпечення того, щоб протягом 10 років з дати опублікування Директиви про якість води, яка використовується для даного водокористування, вони відповідали прийнятим стандартам.

Країни-члени Співтовариства повинні впровадити закони, підзаконні акти та адміністративно-правові акти, необхідні для імплементації директив та додатків до них, протягом двох років з дати їх опублікування.

Комісії повинні бути представлені тексти основних правових актів національного законодавства, які приймаються за умови, що вони регулюються директивами.

Якість вод оцінюється детальним методом. Нормативи якості вод для купання та пиття наведені у таблицях 2.4 і 2.5.

Таблиця 2.4 – Вимоги до якості вод, які використовуються для купання [10]

Показник	Значення		Мінімальна частота відбору проб на місяць	Методи аналізу
	оптимальне	обов'язкове		
1	2	3	4	5
Загальні коліформи, шт./100 мл	500	10000	2	підрахунок у відповідності з найбільш імовірними числами
Фекальні коліформи, шт. /100 мл	100	2000	2	–“„–
Фекальні стрептококи, шт. /100 мл	100	–	4	–“„–
Сальмонела, шт./1дм ³	–	0	4	концентрація методом фільтрування

Ентеровіруси <i>PFU</i> , шт./10 дм ³	–	0	4	–“”–
pH	–	6 – 9 (0)	4	Електрометрія
Колір	–	відсутність незвичної зміни кольору	2	Візуально
	–	–	4	Фотометрія
Мінеральні масла, мг/дм ³	–	відсутність плівки на поверхні та запаху	2	Візуально
Мінеральні масла, мг/дм ³ <i>ПАР</i> , мг/дм ³	–	–	4	екстракція за зважуванням сухого залишку
	–	відсутність довгочасної піни	2	Візуально
<i>ПАР</i> , мг/дм ³ Феноли, мг/дм ³ <i>C₆O₅OH</i>	0,3	–	4	Абсорбційна спектрофотометрія
	–	відсутність специфічного запаху	2	Підтвердження відсутності
Феноли, мг/дм ³ <i>C₆O₅OH</i> Прозорість, м	–	0,005	4	Абсорбційна спектрофотометрія
	2	1(0 ⁰)	2	диск Секкі
Розчинений кисень, % насиченості <i>O₂</i>	80–120	–	4	Електрохімічний
Смолисті опади, плаваючі матеріали	відсутність	–	2	візуальний та перевірка
Амоній, мг/дм ³ <i>NH₄⁺</i>			6	Абсорбційна спектрометрія
Кейлдахазот, мг/дм ³			6	метод Кейлдахла
Пестициди (паратоїн, <i>HCH</i> , діелдрін), мг/дм ³			4	Хроматографія
Важкі метали (<i>As</i> , <i>Cd</i> , <i>Cr^{VI}</i> , <i>Pb</i> , <i>Hg</i>), мг/дм ³			4	Абсорбційна спектрофотометрія
Ціаніди, мг/дм ³ <i>CN</i>			4	Абсорбційна спектрофотометрія
Нітрати, мг/дм ³ <i>NO₃</i>			4	Абсорбційна спектрофотометрія
Фосфати, мг/дм ³ <i>PO₄</i>			4	Абсорбційна спектрофотометрія

При купанні відповідальність відповідає нормам, якщо результати зразків цього керівника відповідають стандартам якості у співвідношенні: 95% зразків для обов'язкових норм, 90% в інших випадках, за винятком показників "загальний кількість "і" форми фекальних коліс ", які дозволяють мати відсоткове значення 80%, а також у 5, 10 і 20% зразків, які не відповідають встановленому стандарту: жодне відхилення від стандартів не менше більше 50%, крім мікробіологічних показників, рН та розчиненого кисню; відсутність відхилень від стандартів у зразках, відібраних по одному за належні проміжки часу [9].

Таблиця 2.5 – Нормативи якості вод, які використовуються для пиття (ЄС)[11]

Показник	Значення для А1		Значення для А2		Значення для А3	
	опти- мальне	обов'яз- кове	опти- мальне	обов'яз- кове	опти- мальне	обов'яз- кове
1	2	3	4	5	6	7
<i>pH</i>	6,5–8,5		5,5–9,0		5,5–9,0	
Загальні завислі час- тинки, мг/дм ³	25					
Температура, °С	22	25 (0)	22	25(0)	22	25(0)
Провідність при 20 ⁰ С	1000		1000		1000	
Запах, коеф. розводження при 25 ⁰ С	3		10		20	
Нітрати, мг/дм ³ (NO ₃)	25	50 (0)		50 (0)		50 (0)
Фтористі сполуки, мг/дм ³ (F)	0,7–1,0	1,5	0,7–1,7		0,7–1,7	
Загальний хлор, мг/дм ³ (Cl)						
Розчинене залізо, мг/дм ³ (Fe)	0,1	0,3	1	2	1	
Марганець, мг/дм ³ (Mn)	0,05		0,1		1	
Мідь, мг/дм ³ (Cu)	0,02	0,05 (0)	0,05		1	
Цинк, мг/дм ³ (Zn)	0,5	3	1	5	1	5
Загальний хром, мг/дм ³ (Cr)		0,05		0,05		0,05
Свинець, мг/дм ³ (Pb)		0,01		0,01		0,01

Сульфати, мг/дм ³ (SO ₄)	150	250	150	250 (0)	150	250 (0)
Хлориди, мг/дм ³ (Cl)	200		200		200	
Фосфати, мг/дм ³ (PO ₄)	0,4		0,7		0,7	
Розчинені або емульсовані вуглеводи, мг/дм ³		0,05		0,2	0,5	1
ХСК, мг/дм ³ O ₂					30	
Розчинений кисень, % O ₂	>70		>50		>30	
БСК, мг/дм ³	3		5		7	
Аміак, мг/дм ³ (NH ₄)	0,05		1	1,5	2	4 (0)
Загальні колі-форми, шт./100 мл	50		5000		50000	
Фекальні колі-форми, шт./100 мл	20		2000		20000	
Фекальні стрептококи, шт./100 мл	20		1000		10000	
Сальмонела, шт./5000 мл	відсутн.		відсутн.			

Примітка: Питна вода: категорії A1 – проста фізична обробка та дезінфекція; категорії A2 – нормальна фізична обробка, хімічна обробка та дезінфекція, категорії A3 – інтенсивна фізична та хімічна обробка, розширена обробка та дезінфекція.

Питна вода відповідає вимогам норм, якщо 95% проб відповідає нормативам, зазначеним як обов'язкові; якщо 90% відповідають в інших випадках, а також якщо в 5 і 10% проб, які не відповідають встановленим нормативам, відхилення від цих нормативів повинні становити менш ніж 50%, за винятком рН, розчиненого кисню та мікробіологічних показників, відсутні загрози для здоров'я населення, відсутність відхилень від нормативів у послідовно відібраних пробах.

Таблиця 2.6 Нормативи для цинку при різних значеннях жорсткості води

Води	Нормативи при різній жорсткості води, мг/дм ³ CaCO ₃			
	10	50	100	500
Лососеві, мг/дм ³	0,03	0,2	0,3	0,5
Карпові, мг/дм ³	0,3	0,7	1,0	2,0

Нітрати, мг/дм ³	0,01		0,03		1	абсорбційна спектрофотометрія
Феноли, мг/дм ³	відсутність		відсутність		1	на смак
Нафтові вуглеводи	відсутність			відсутність	1	візуально на смак
Неіонізований аміак, мг/дм ³	0,005	0,025	0,005	0,025	1	абсорбційна спектрофотометрія
Загальний амоній, мг/дм ³	0,04	1,0	0,2	1,0	1	абсорбційна спектрофотометрія
Загальний хлор, мг/дм ³		0,005		0,005	1	ДРД- метод
Загальний цинк, мг/дм ³		0,3		1,0	1	абсорбційна спектрометрія
Розчинена мідь, мг/дм ³	0,04		0,04		1	абсорбційна спектрометрія

Примітка: Слід зазначити, що перелік параметрів, вказаних у таблиці 2.6, не виключає використання інших параметрів, про які тут не згадується. Мається на увазі, що концентрація інших забруднювальних речовин повинна бути дуже низькою. При одночасній присутності двох або більше забруднювальних речовин ефект їх сумарної дії може бути значним.

Водний об'єкт слід вважати таким, що відповідає рибогосподарським нормам, якщо результати проб води відповідають обов'язковим і оптимальним нормативам: – в 95% проб – значення параметрів: *pH*, *БСК₅*, неіонізований аміак, загальний амоній, нітрати, хлор, цинк та мідь;

– відсоткових значень, перелічених для температури та розчиненого кисню;

– середньої концентрації для завислих речовин.

Від вимог Директиви можна відступитися: у випадку окремих параметрів з позначкою (0), які залежать від виключних погодних та географічних умов; якщо природне насичення води речовиною призводить до відхилення значень відповідних показників від нормативів.

Оцінка якості водних об'єктів в країнах ЄС проводиться за

значеннями показників в разових пробах води. В країнах ЄС, передбачається, що частота перевищення гранично допустимої концентрації повинна бути нормалізованою: не більше 5, 10 або 20% усіх зразків. Нормується також саме перевищення норми: не більше 50%. Крім того, тривалість періодів можливого забруднення також нормується: потрібно щоб у послідовно відібраних одна за одною проб були відсутні відхилення від нормативів. Це означає, що при відборі проб чотири рази на місяць остання вимога буде виконана, якщо період забруднення триває не більше 7 днів. Тоді коли кількість таких періодів протягом року може бути менше $5 \approx 12 \cdot 4 \cdot 0,10$ (при 10% від кількості перевищень ГДК), тобто загальна тривалість періодів забруднення протягом року не повинна перевищувати 35 днів

Вітчизняні стандарти не відповідають цим вимогам. При оцінці якості вод вони використовують середні або фонові значення показників протягом тривалих періодів часу. Якщо середні значення показників рівні ГДК, то загальна тривалість періодів забруднення становить приблизно 50% від періоду осереднення.

2.3 Метод детального аналізу

Оцінка ЯВ для практичних потреб здійснюється шляхом методу детального аналізу, який полягає у порівнянні значень показників ЯВ з їх нормативами. При реалізації цього методу дуже важливо відповісти на питання: які значення показників ЯВ необхідно використовувати в аналізі? Середні значення показників ЯВ за певний період (за найгірший сезон) чи результати термінових спостережень?».

Відповідно до законодавства країн ЄС якість води вважається такою, що відповідає нормам питної води, якщо [13]:

- у 95% проб показники не перевищують обов'язкових нормативів (відповідає вітчизняним ОБРВ та ОДР);

- 90% проб не перевищують оптимальні норми (відповідають вітчизняним ГДК);
- у 5 та 10% проб, які не відповідають нормативам, відсутні відхилення від встановлених нормативів більш ніж на 50%, крім рН, розчиненого кисню та мікробіологічних показників;
- немає загрози здоров'ю населення;
- у пробах, відібраних одна за одною, немає відхилень від стандартів.

Вимога до водних об'єктів рибогосподарського призначення жорсткіша: необхідно, щоб 95% проб не перевищували обов'язкові та оптимальні нормативи.

Як видно, в країнах ЄС поряд зі значенням показника регламентується також частота перевищення нормативів (загальна тривалість інтервалів часу забрудненої води) за період, що розглядається (не більше 5-10% від аналізованого періоду), співвідношення показника з його нормативом (не більше ніж в 1,5 рази) і максимальною тривалістю часових інтервалів забрудненої води (для чотиритермінових спостережень - не більше тижня, для двотермінових - не більше 2 тижні).

У вітчизняних нормах такий підхід здійснюється лише при оцінці якості водопровідної води за мікробіологічними показниками [5]. Використання середнього значення показника (ССР) при оцінці ЯВ призводить до того, що при збігу ССР з нормативом (дозволим вітчизняними нормами) кількість перевищень нормативу (рис. 2.1) становить приблизно половину від спостереження за весь період (забезпеченість ССР приблизно дорівнює 50%).

2.4 Метод комплексних індексів

Існує багато методів комплексної (узагальненої, усередненої) багатобальної оцінки ЯВ [2, 3, 6, 14, 15, 30]. Зауважимо: таку оцінку можна

використовувати як для дослідницьких цілей, так і в інженерних вишукуваннях, але вона не придатна для практичного використання води.

У практичному водокористуванні можна використовувати деякі багатобальні оцінки ЯВ, але тільки ті, які не втрачають інформації про стан води за окремими показниками.

Таблиця 2.9 – Гігієнічна класифікація водних об'єктів за ступенем забруднення (СанПіН 4630-88)

Ступінь забруднення	Оціночні показники забруднення для водних об'єктів I та II категорій						Індекс забруднення	
	Органолептичний		Токсикологічний	Санітарний режим		Бактеріологічний		
	Запах, смак, бали	Кратн. перевищення ГДК	Кратність перевищення ГДК	БПК, мг/дм ³		Розчинений кисень, мг/дм ³		Кіль-ть ЛКП в 1 дм ³
				I	II			
Допустима	≤2	≤1	≤1	≤3	≤6	≥4	<1*10 ⁴	0
Помірна	3	4	3	6	8	3	1*10 ⁴ –1*10 ⁵	1
Висока	4	8	10	8	10	2	1*10 ⁵ –1*10 ⁶	2
Надзвичайно висока	>4	>8	>10	>8	>10	≤1	>1*10 ⁶	3

Таблиця 2.10 – Класифікація поверхневих джерел господарсько-питного водопостачання (ГОСТ 2761-84)

Показник	Показники якості джерел вод за класами		
	1	2	3
Мутність, мг/дм ³	20	1500	10000
Кольоровість, градуси	35	120	200
Запах, бали	2	3	4
Водневий показник (pH)	6,5–8,5	6,5–8,5	6,5–8,5
Залізо, мг/дм ³	1,0	3,0	5,0
Марганець, мг/дм ³	0,1	1,0	2,0
Фітопланктон, мг/дм ³ кл/см ³	1,0 1000	5,0 10000	50 100000

Окис. перманганатна, мгО/дм ³	7,0	15	20
БПК _{ПОЛН} , мг/дм ³	3,0	5,0	7,0
ЛКП в 1 дм ³ води	1000	10000	50000

Наприклад, гігієнічна класифікація водойм за забрудненням (табл. 2.9) у додатку 3 до СанПіН 4630-88 [23] і класифікація джерел централізованого водопостачання (табл. 2.10) у ГОСТ 2761-84 [4] побудовані на основі детальному аналіз показників ЯВ: водному об'єкту присвоєно клас за показником «найгірший» з урахуванням вимог санітарних норм до води, що містить окремі речовини та групи речовин сумарної дії.

У ДСТУ 4808:2007 [6], що замінив ГОСТ 2761-84 [4], класифікація джерел централізованого водопостачання виконана за значеннями інтегральних групових показників.

Коротко розглянемо основні положення цієї оцінки.

Відповідно до ДСТУ 4808:2007 (додаток Б) оцінка ЯВ у поверхневих та підземних джерелах централізованого водопостачання проводиться:

- по значенням отдельных показателей;
- по значенням интегральных групповых индексов;
- по значенням интегрального комплексного индекса.
- за значеннями окремих показників;
- за значеннями інтегральних групових показників;
- за значеннями інтегрального комплексного показника.

Оцінка ЯВ за значеннями окремих показників називається індикативною і проводиться для попереднього розуміння якості води в місцях водозабору за результатами одноразових спостережень.

Оцінка ЯВ за значеннями інтегральних групових індексів називається ретельною; виконується для прийняття відповідальних рішень на основі обробки емпіричних значень усіх (повна оцінка) або кількох (неповна оцінка) показників I–VII груп. Емпіричні значення показників якості води в групах отримані в результаті систематичних досліджень гігієнічного та екологічного стану водопостачання.

Повна оцінка якості води в джерелах водопостачання за значеннями групових показників здійснюється за процедурою, що складається з трьох наступних етапів:

- початковий етап групування та обробки даних;
- етап визначення класів (індексів) якості води за окремими показниками;
- узагальнюючий етап оцінки якості води в групах.

Етап групування та обробки вихідних даних по показниках якості води полягає в об'єднанні показників у сім груп (I органолептичні; II загальносанітарні; III гідробіологічні; IV мікробіологічні; V паразитологічні; VI радіаційна безпека; VII токсикологічні); а також у визначенні середнього та найгіршого значень для кожного показника (пункт 5 у Додатку Б [6]).

Етап визначення класів (індексів) якості води за окремими показниками полягає у порівнянні їх значень (середнього та найгіршого) з відповідними критеріями ЯВ у таблицях 4.1 та 4.2 [6].

Етап узагальнення оцінки якості води по групах передбачає усереднення показників (номерів класів) за показниками та визначення найгіршого значення показника в межах кожної із семи груп: за показником органолептичних показників - I_{ICP} і I_{IHx} ; для індексу загальних санітарно-хімічних показників - I_{ICP} и I_{IHx} та ін.

Значення групових показників ЯВ у джерелах водопостачання можуть бути виражені як цілими, так і дробовими (з точністю до сотих). Для визначення підкласів ЯВ використовується таблиця 4.3 у [6].

Узагальнена оцінка ЯВ у джерелах централізованого водопостачання **за значеннями інтегрального комплексного показника** використовується для порівняння різних варіантів розташування водозаборів водоочисних споруд при проектуванні їх будівництва або реконструкції; скласти карту стану поверхневих джерел централізованого водопостачання; планувати водоохоронні заходи щодо охорони поверхневих джерел водопостачання.

Значення узагальненого (усередненого) інтегрального показника якості

води розраховується за формулою (27):

$$I_{\text{ИНТЕГР}} = \{I_I + I_{II} + I_{III} + I_{IV} + I_V + I_{VI} + I_{VII}\} / 7,$$

де I_I – I_{VII} – значення групових індексів, виражені в класах;

7 – кількість групових індексів.

За відсутності одного або двох групових індексів, $I_{\text{ИНТЕГР}}$ розраховується як частка суми доступних групових індексів. Величина $I_{\text{ИНТЕГР}}$ визначається значеннями групових показників, розрахованими за середніми та найгіршими значеннями окремих показників якості води.

Загалом методика в ДСТУ 4808:2007 подібна до екологічної оцінки [14], недоліки якої детально описані в джерелі [31]. Багато з цих недоліків також можна віднести до ДСТУ 4808:2007 [30].

Тут варто зазначити, що пізніше було опубліковано проект модифікованої методики екологічної оцінки [15], де розширено кількість використовуваних показників, розраховано дробові індекси категорій ЯВ для показників, додано біологічний показник (I_B).

Розрахунок дробових значень індексів для окремих показників у межах категорій дає обґрунтовану оцінку підкласів ЯВ. Характеристики чистоти води або її забруднення стають більш чутливими до зміни кожного показника в зазначених межах, але поява I_B додала ще одне (вже четверте) усереднення інформації за показниками (перше – за період спостереження, друге – показники). всередині груп, третя - групові індекси, четверта – середні показники біологічних і хімічних).

У ДСТУ 4808:2007 усереднення є потрійним, це призводить до того, що кінцева оцінка $I_{\text{ИТ.СР}}$ слабо залежить від значень окремих показників і не відображає фактичний стан водного об'єкта.

При першому усередненні часового ряду втрачається інформація про його мінливість. При повторному усередненні (класифікаційному усередненні) втрачається інформація про розкид значень індексів за окремими показниками всередині груп: при усередненні індексів водний об'єкт отримає другий і навіть перший клас, якщо в групі більшість

індикаторів матимуть найменше значення індексу – 1, і лише деякі – 4. Тобто за деякими показниками вода може бути обмежено придатною для водокористування, але при цьому отримати 2 або навіть 1 клас. Чим більше показників у групі, тим більше «прикрашення» оцінки може бути.

Третє усереднення ще більше нівелює оцінку ЯВ, і загалом можна очікувати, що індекс якості більшості водних об'єктів з точністю до десятих становитиме приблизно $(1+2+3+4)/4=2,5$ з деякими варіаціями діапазон від 2 до 3.

3 МІНЛИВІСТЬ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ВОД ДУНАЮ

3.1 Перевірка рядів спостережень на наявність грубих помилок

Як відомо, що випадкова величина має нормальний закон розподілу, то приблизно 99,7% усіх її значень потрапляє в інтервал $C_{СЕР} \pm 3\sigma$ [9]. Припускається, що межі інтервалу можливих значень випадкової величини мають імовірність 0,15% і 99,85%. Розраховані значення випадкової величини з цією ймовірністю (0,15% і 99,85%) є межами довірчого інтервалу. Значення за межами цього інтервалу вважаються такими, що містять грубу помилку. Це так зване «правило трьох сигм». Це застосовується, якщо довжина низки містить менше 20 членів.

При аналізі ряду необхідно: вилучити з ряду значення, достовірність яких викликає коливання; знайти параметри розподілу та розрахувати межі довірчого інтервалу $C_{0,15\%}$ та $C_{99,85\%}$; слід перевірити, чи вилучені значення потрапляють у розрахований інтервал. Якщо віддалені значення випадкової величини виходять за межі довірчого інтервалу в ту чи іншу сторону, вони можуть бути визнані помилковими (мають грубі похибки) з імовірністю 99,7% і виключені з подальшої статистичної обробки. В іншому випадку необхідно розрахувати параметри розподілу з урахуванням відхилених раніше значень і надалі (при необхідності) використовувати ці параметри розподілу.

Логнормальний закон використано при аналізі рядів гідрохімічних спостережень Дунаю. Загалом було виключено з 26 показників ЯВ у 9 по одному і більше значень.

3.2 Закони розподілу показників якості вод

Показники ЯВ – це позитивні випадкові величини, повною характеристикою яких (як і всіх випадкових величин) є закон їх розподілу.

Закон розподілу встановлює залежність між можливими значеннями випадкової величини та відповідними їм ймовірностями.

Найпоширенішими законами, що використовуються для апроксимації розподілу додатних випадкових величин, є логнормальний закон (1) [11, 12] і закон Вейбулла (2):

$$P(x) = \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \right] \int_0^x (1/x) \exp[-(\ln x - \mu)^2 / (2\sigma^2)] dx; \quad (1)$$

$$P(x) = 1 - \exp[-(x/\theta)^\beta] \quad (2)$$

де θ – математичне очікування;

σ – стандартне відхилення;

β – параметр розподілу.

Параметрами логарифмічного нормального закону розподілу [11, 12] є математичне сподівання та стандартне відхилення логарифмічного ряду значень показника. Оцінка параметрів розподілу Вейбулла є більш складною. Детально це описано в роботі [27].

Розподіл Вейбулла є двопараметричним законом. Його можна представити у вигляді (3):

$$F = \exp[-\alpha C^\beta]; \quad (3)$$

де F – забезпеченість $(1-P)$ випадкової величини C ;

α і β – параметри закона розподілу.

Розрахункові залежності для параметрів α і β можна знайти наступним чином. Спочатку вирівнюємо вихідні дані (приводимо нелінійну залежність до лінійного вигляду) (4):

$$\begin{aligned} F = \exp(-\alpha C^\beta) \rightarrow 1/F = \exp(\alpha C^\beta) \rightarrow \ln(1/F) = \alpha C^\beta \rightarrow \ln \ln(1/F) = \ln \alpha + \beta \ln C \rightarrow \\ \rightarrow \{Y = \ln \ln(1/F); X = \ln C\} \rightarrow Y = \alpha^* + \beta X. \end{aligned} \quad (4)$$

Далі методом найменших квадратів знайти вирази для параметрів

отриманого рівняння регресії [27]:

$$\beta = r_{xy} \sigma_y / \sigma_x, \quad (5)$$

$$\alpha = \exp(Y_{CP} - \beta X_{CP}), \quad (6)$$

де r_{xy} – коефіцієнт кореляції ряду X і ряду Y ;

σ_y – стандартне відхилення ряду Y ;

σ_x – стандартне відхилення ряду X ;

Y_{CP} – середнє значення ряду Y ;

X_{CP} – середнє значення ряду X .

Всі ці характеристики знаходять у вигляді статистичної обробки результатів спостережень за відомими формулами:

$$X_{CP} = (\sum X_i) / n; \quad Y_{CP} = (\sum Y_i) / n; \quad (7)$$

$$\sigma_x = [(\sum (X_i - X_{CP})^2) / (n-1)]^{0,5}; \quad \sigma_y = [(\sum (Y_i - Y_{CP})^2) / (n-1)]^{0,5}; \quad (8)$$

$$r_{xy} = [\sum (Y_i - Y_{CP})(X_i - X_{CP})] / [(n-1) \sigma_y \sigma_x]. \quad (9)$$

У роботі [27] показано, що дані два закони задовільно відображають розподіл показників ЯВ. Середня похибка апроксимації всіх показників у частках $C_{БР}$ становить 9-11%.

Знайдені значення з 10% забезпеченістю C_{10} мають середню емпіричну ймовірність для всіх показників, що дорівнює: логарифмічний нормальний закон – 9,9%; Закон Вейбулла - 10,6%. Відмінність від зазначеної ймовірності (10%) становить 1-6% і знаходиться в межах точності розрахунків.

Розрахунок параметрів закону Вейбулла більш копіткий, адже його параметр може приймати як дуже малі, так і дуже великі значення. Наприклад, у pH параметр $\alpha = 1,588 \cdot 10^{-58}$, а в нафтопродуктах (НП) -

$\alpha=4,793*10^{14}$, що трішки ускладнює розрахунки. Окрім того, значення показників з низькою ймовірністю, розрахованих за логнормальним законом, як правило, дещо більше (виходить розрахунок з невеликим запасом), ніж за законом Вейбулла. Тому при апроксимації розподілу характеристик ЯВ краще використовувати логнормальний закон.

3.3 Параметри законів розподілу показників якості вод Дунаю

Для оцінки ЯВ за попередній період часу було знайдено параметри логнормального закону розподілу показників ЯВ та їх значення із забезпеченістю 5 та 10% (C_5 та C_{10}). Результати розрахунків поміщені у таблиці 3.1.

Пошук параметрів законів розподілу ЯВ здійснюється в такій послідовності: знайдено середні багаторічні значення рядів спостережень; ряди нормалізовано за середніми багаторічними значеннями; нормалізовані ряди були логарифмовані; знайдено параметри законів розподілу (середні значення логарифмованих рядів та їх стандартні відхилення).

Розрахунок значення показника (C_{Fi}) з імовірністю F (0,05 або 0,10) проводили за формулою (10):

$$C_{Fi} = C_{BPi} * \text{ЛОГНОРМОБР}(1-F; \check{C}_{HCi}; \check{G}_{HCi}), \quad (10)$$

де C_{BPi} – середнє багаторічне значення i -го показника (таблиця 3, 4);

ЛОГНОРМОБР() – оператор у табличному редакторі *Excel* [1];

\check{C}_{HCi} и \check{G}_{HCi} – параметри логнормального розподілу i -го показника (таблиця 3.1), $\check{C}_{HCi} = [\ln(C_i/C_{BPi})]_{CP}$ і $\check{G}_{HCi} = \sigma[\ln(C_i/C_{BPi})]$.

Показник «розчинений кисень» обмежений знизу (тобто його значення має бути не меншим за норматив), тому при розрахунку C_{Fi} за формулою (10) замість $(1-F)$ використано F .

Таблиця 3.1 – Параметри багаторічного логнормального розподілу нормованих (у частках від $C_{БР}$) значень показників ЯВ р. Дунай – м. Рені та значення цих показників забезпеченістю 5 і 10% (C_5 і C_{10})

№	Показник	$C_{БР}$	$\check{C}_{НС}$	$\check{G}_{НС}$	C_5	C_{10}
1	Завислі речовини, мг/дм ³	39,5	-0,4171	0,9215	119	84,9
2	Гідрокарбонати, мг/дм ³	182	-0,007512	0,1229	221	212
3	Натрій + калій, мг/дм ³	20,7	-0,05519	0,3558	35,1	30,9
4	Кальцій, мг/дм ³	53,2	-0,008785	0,1339	65,7	62,6
5	Магній, мг/дм ³	13,9	-0,01434	0,1662	18,0	17,0
6	Сульфати, мг/дм ³	38,9	-0,01507	0,1738	51,0	47,9
7	Хлориди, мг/дм ³	28,4	-0,02147	0,2064	39,0	36,2
8	Мінералізація, мг/дм ³	340	-0,007809	0,1253	415	396
9	pH	8,06	-0,0001909	0,01961	7,80/8,32	7,86/8,26
10	Азот амонійний, мг/дм ³	0,187	-0,2885	0,7888	0,514	0,386
11	BCK_{20} , мг/дм ³	4,81	-0,08695	0,4264	8,90	7,62
12	Кремній, мг/дм ³	3,29	-0,09447	0,4781	6,57	5,52
13	Нітрати, мг/дм ³	5,46	-0,05945	0,3572	9,26	8,13
14	Нітрити, мг/дм ³	0,0682	-0,05402	0,3328	0,112	0,0990
15	Перманг. окисл., мг/дм ³	3,74	-0,02358	0,2127	5,19	4,80
16	Розчин. кисень, мг/дм ³	9,55	-0,02142	0,2088	6,63	7,15
17	Фосфати, мг/дм ³	0,152	-0,08459	0,4472	0,291	0,248
18	$XСК$, мг/дм ³	18,0	-0,03923	0,2785	27,4	24,8
19	$СПАР$, мг/дм ³	0,0312	-0,2976	0,8043	0,0869	0,0649
20	Залізо, мг/дм ³	0,0580	-0,2203	0,6521	0,136	0,107
21	Марганець, мг/дм ³	0,0487	-0,3345	0,8359	0,138	0,102
22	Мідь, мг/дм ³	0,00266	-0,1955	0,6005	0,00588	0,00473
23	Нафтопродукти, мг/дм ³	0,0186	-0,1031	0,4635	0,0360	0,0304
24	Феноли, мг/дм ³	0,00145	-0,08811	0,3975	0,00255	0,00221
25	Хром 6+, мг/дм ³	0,00192	-0,1367	0,5129	0,00389	0,00323
26	Цинк, мг/дм ³	0,0188	-0,3496	0,9595	0,0642	0,0453

Показник pH має обмежений діапазон зверху і знизу, тому для нього (10) знайдено два значення: $(1-F)$ і F .

Формулу (10), а також інформацію в таблиці 3.1 можна використовувати для оцінювання якості вод за попередній період часу.

Прогноз значень щодо них можна виконати тільки для тих показників ЯВ, які не мають тимчасового тренду.

Хронологічна мінливість показників ЯВ. При нормуванні скидів ЗР зі стічними водами, що відводяться в будь-який водний об'єкт, виникає потреба оцінки фонового ЯВ об'єкта, що розглядається. Гідрохімічне тло оцінюється за результатами спостережень поза зоною впливу скидання стічних вод для найгірших гідрологічних або гідрохімічних умов. Нестача такого підходу полягає в наступному.

По-перше, хронологічна мінливість показників ЯВ може мати позитивний чи негативний тренд. У такому випадку, приймаючи постійним фоновим ЯВ у перспективі, ГДС деяких ЗР може бути завищений, якщо ці ЗР мають позитивний багаторічний тренд. За негативного багаторічного тренду ЗР розрахунок їх ГДС буде виконано з деяким запасом.

По-друге, (було сказано у вступі) неможливо встановити: чи виконуватимуться чи ні вимоги норм країн ЄС при розрахованому ГДС ЗР, оскільки невідома забезпеченість фонових значень показників ЯВ, знайдених для найгірших гідрологічних або гідрохімічних умов.

Усунути згадані недоліки можна при прогнозі значень показників ЯВ із заданою забезпеченістю (за нормами ЄС 5 або 10%), враховуючи при цьому багаторічну мінливість показників ЯВ.

Аналіз результатів спостережень Дунаї показав, що багаторічна мінливість в більшості показників ЯВ має негативний тренд. І лише у деяких показників тренд позитивний.

Можна припустити, що стійка багаторічна тенденція зміни значень показників ЯВ є наслідком зміни умов формування якості вод у водному об'єкті та на його водозбірному басейні під дією антропогенних факторів. Негативний тренд можна пояснити зниженням на басейні водного об'єкта виробничої діяльності чи ефективним втіленням у життя природоохоронних заходів.

Тренд показників ЯВ р. Дунай був апроксимований [1] експоненційною

залежністю:

$$C_{Tj} = a_0 \exp(b j), \quad (11)$$

- де C_{Tj} – значення функції тренду на момент часу j ;
 j – порядковий номер моменту часу (порядковий номер місяця);
 a_0 – значення функції тренду у початковий момент часу ($j = 0$);
 b – параметр експоненційної залежності.

При визначенні параметрів законів розподілу тренд був усунений за допомогою розподілу значення показника (C_j) у момент часу j на значення лінії тренда (C_{Tj}) у цей же час

$$C_{HTj} = C_j / C_{Tj}, \quad (12)$$

де C_{HTj} – нормовані по лінії тренду значення показників ЯВ.

У Дунаї виражений позитивний тренд ($b > 5 \cdot 10^{-4}$) спостерігався у 7 показників ЯВ (таблиця 3.2): $Na^+ + K^+$; Cl^- ; NO_2^- ; Fe ; Mn^{2+} ; Cr^{3+} ; Cr (загальний). Виражений негативний тренд ($b < -5 \cdot 10^{-4}$) – у 12 показників: SO_4^{2-} ; NH_4^+ ; $БПК_{20}$; NO_3^- ; перманганатна окислюваність; PO_4^- ; фосфор (загальний); $XПК$; $СПАВ$; Cu ; $HП$; Zn . В інших показників тренд виражений слабо ($-5 \cdot 10^{-4} < b < 5 \cdot 10^{-4}$).

Параметри законів розподілу (\check{C}_{HT} и \check{G}_{HT}) Усі показники ЯВ визначені для нормованих по лінії тренду рядів (таблиця 3.2). При цьому середнє значення логарифмованого ряду \check{C}_{HT} стає рівним нулю.

Таблиця 3.2 – Параметри багаторічного логнормального розподілу нормованих (по лінії тренду) показників якості вод р. Дунай – м. Рені

№	Показник	Лінія тренду		Параметри закону розподілу	
		a_0	b	\check{C}_{HT}	\check{G}_{HT}
1	Завислі речовини, мг/дм ³	33,20	-0,002222	0,000	0,9126
2	Гідрокарбонати, мг/дм ³	178,9	0,00009307	0,000	0,1227
3	Натрій + калій, мг/дм ³	17,75	0,0008838	0,000	0,3522
4	Кальцій, мг/дм ³	52,14	0,00009803	0,000	0,1338
5	Магній, мг/дм ³	13,49	0,00016	0,000	0,1660
6	Сульфати, мг/дм ³	38,93	-0,0001434	0,000	0,1737
7	Хлориди, мг/дм ³	26,23	0,0005186	0,000	0,2043
8	Мінералізація, мг/дм ³	326,7	0,0002624	0,000	0,1247
9	<i>pH</i>	8,008	0,00005813	0,000	0,0193
10	Азот амонійний, мг/дм ³	0,5784	-0,01166	0,000	0,5494
11	<i>БСК</i> ₂₀ , мг/дм ³	5,333	-0,001652	0,000	0,4174
12	Кремній, мг/дм ³	2,9	0,000254	0,000	0,4780
13	Нітрати, мг/дм ³	6,533	-0,001919	0,000	0,3459
14	Нітрити, мг/дм ³	0,07137	-0,0007982	0,000	0,3308
15	Перманг. окисл., мг/дм ³	3,954	-0,0006815	0,000	0,2096
16	Розчин. кисень, мг/дм ³	9,312	0,00003225	0,000	0,2088
17	Фосфати, мг/дм ³	0,1644	-0,001484	0,000	0,4391
18	<i>ХСК</i> , мг/дм ³	18,94	-0,000813	0,000	0,2746
19	<i>СПАР</i> , мг/дм ³	0,1099	-0,01179	0,000	0,6063
20	Залізо, мг/дм ³	0,05098	-0,000834	0,000	0,6503
21	Марганець, мг/дм ³	0,02561	0,002626	0,000	0,8234
22	Мідь, мг/дм ³	0,00284	-0,00241	0,000	0,5851
23	Нафтопродукти, мг/дм ³	0,0171	-0,0001544	0,000	0,4634
24	Феноли, мг/дм ³	0,00126	0,0004311	0,000	0,3967
25	Хром 6+, мг/дм ³	0,00169	-0,00006819	0,000	0,5129
26	Цинк, мг/дм ³	0,02051	-0,003798	0,000	0,9426

Прогноз значення i -го показника ЯВ із забезпеченістю F у момент часу j (C_{Fij}) виконується за формулою (13)

$$C_{Fij} = a_{ki} * \exp(j b_i) * \text{ЛОГНОРМОБР}(1-F; \check{C}_{HTi}; \check{G}_{HTi}), \quad (13)$$

где a_{ki} – значення функції тренду i -го показника наприкінці періоду спостережень;

j – момент часу (порядковий номер місяця при щомісячних спостереженнях), що відраховується від моменту закінчення періоду спостережень;

b_i – параметр лінії тренду i -го показника (таблиця 3.2).

Схема прогнозу показано на малюнку 3.1, у потрібний момент часу знаходиться значення лінії тренду і отриманої точки розраховується значення показника із заданою забезпеченістю.



Рисунок 3.1 – Схема прогнозу значення показника

Параметр a_{ki} можна прийняти рівним середньому значенню i -го показника за останні 2-3 роки періоду спостережень, якщо кількість спостережень за цей час була достатньою.

Раніше було сказано, що нормування ряду по лінії тренду дозволяє прирівняти до нуля параметр логнормального закону \check{C}_{HT} , тобто, формально зробити закон однопараметричним. У цьому випадку між середнім значенням нормованого ряду (C_{HTC}) та параметром його логнормального розподілу \check{G}_{HT} теоретично існує зв'язок:

$$\check{G}_{HT} = [2 * \ln(C_{HTC})]^{0,5}. \quad (14)$$

При нормуванні ряду за середнім багаторічним значенням $C_{БР}$ між параметрами його логнормального розподілу $\check{C}_{НС}$ і $\check{G}_{НС}$ теж існує зв'язок:

$$\check{C}_{НС} = -0,5\check{G}_{НС}^2. \quad (15)$$

Формули (14) та (15) отримані з наступних міркувань. Якщо випадкова величина має логнормальний розподіл (формула (1)), математичне очікування цієї випадкової величини (середнє значення вибірки $C_{СР}$) пов'язане з параметрами логнормального розподілу μ і σ залежністю [11, 12]

$$C_{СР} = \exp(\mu + 0,5\sigma^2). \quad (16)$$

При нормуванні випадкової величини по лінії тренду параметр її логнормального розподілу $\mu = \check{C}_{НТ}$ (середнє значення логарифмів нормованого ряду) стає рівним 0. Далі приймаючи $C_{СР} = C_{НТС}$ і $\sigma = \check{G}_{НТ}$, формулу (16) можна переписати у наступному вигляді:

$$C_{НТС} = \exp(0 + 0,5\check{G}_{НТ}^2). \quad (17)$$

Тепер, прологарифмувавши праву і ліву частину (17) і перетворивши отриманий вираз щодо $\check{G}_{НТ}$, отримаємо формулу (14).

Якщо нормувати вибірку по $C_{БР}$, то її середнє значення дорівнюватиме 1. Тоді формула (16) для нормованої вибірки з прийнятими раніше позначеннями (формула (10)) набуде вигляду:

$$1 = \exp(\check{C}_{НС} + 0,5\check{G}_{НС}^2). \quad (18)$$

З (18) неважко отримати (15) так само як з (17) формулу (14).

Рисунок 3.2 побудований за логарифмами емпіричних значень параметрів $C_{НТС}$ і $\check{G}_{НТ}$, суцільною лінією показана вирівняна залежність (14)

$$\ln(\check{G}_{HT}) = 0,5 \ln \ln(C_{HTC}) + 0,3466. \quad (19)$$

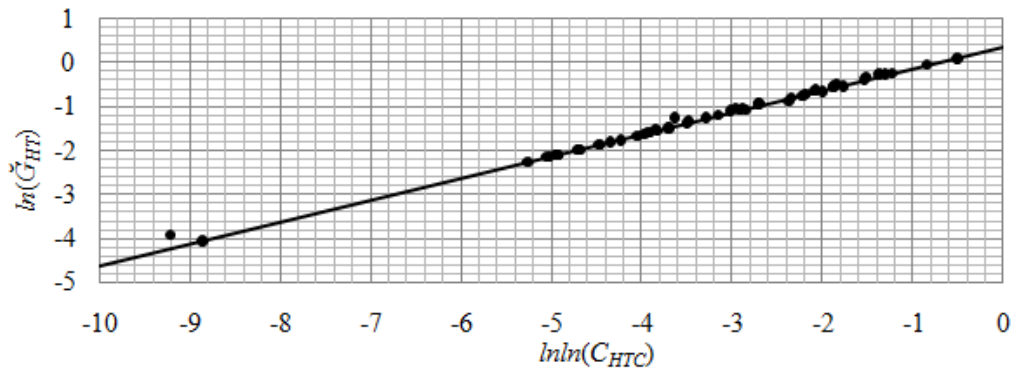


Рисунок 3.2 – Залежність між параметрами C_T і \check{G}_{HT} : маркер коло – емпіричні дані; суцільна лінія – залежність (19)

На малюнку 3.3 нанесено логарифми емпіричних значень параметрів \check{C}_{HC} і \check{G}_{HC} (таблиця 3, 4), а також вирівняна залежність (15):

$$\ln(-\check{C}_{HC}) = 2 \ln(\check{G}_{HC}) - 0,6931. \quad (20)$$

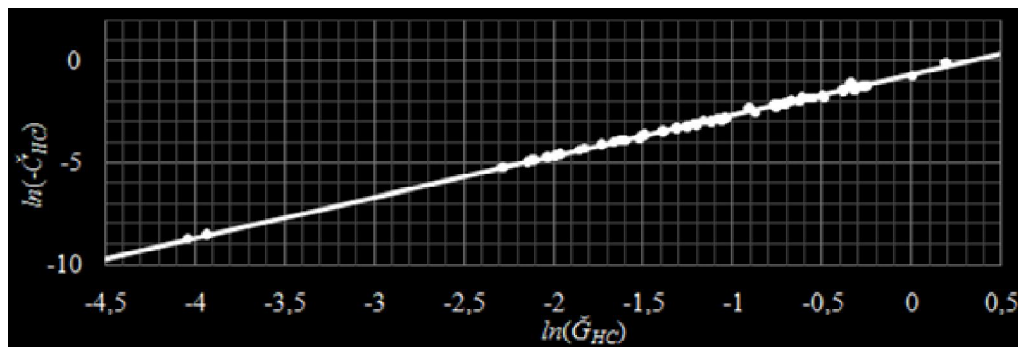


Рисунок 3.3 – Залежність між параметрами \check{C}_{HC} і \check{G}_{HC} : маркер коло – емпіричні дані; суцільна лінія – залежність (20)

3.4 Пропозиції по вдосконаленню вітчизняних методик оцінки якості вод

Оцінку ЯВ буде виконано відповідно до норм країн ЄС, якщо замість C_{CP} використовувати значення показників із забезпеченістю, що відповідає згаданим раніше обмеженням: 5 або 10% (C_5 чи C_{10}) залежно від призначення

водного об'єкта [29]. У цьому випадку, якщо C_5 або C_{10} будуть не більшими за норматив, то кількість його перевищень (рисунок 1) буде відповідати вимогам європейських норм.

На рис. 2.1 показано розподіл концентрації марганцю у водах р. Дунай – м. Рені. Санітарно-гігієнічна ГДК Mn^{2+} (пунктир) дорівнює $0,10 \text{ мг/дм}^3$. Середнє значення концентрації Mn^{2+} (точкова лінія) становить $0,049 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає вітчизняним нормам із великим запасом. Концентрація Mn^{2+} забезпеченістю 10% $C_{10} = 0,10 \text{ мг/дм}^3$ збігається з ГДК, норми ЄС виконані на межі. Відповідно до них асиміляційна ємність р. Дунай по марганцю вичерпана повністю.

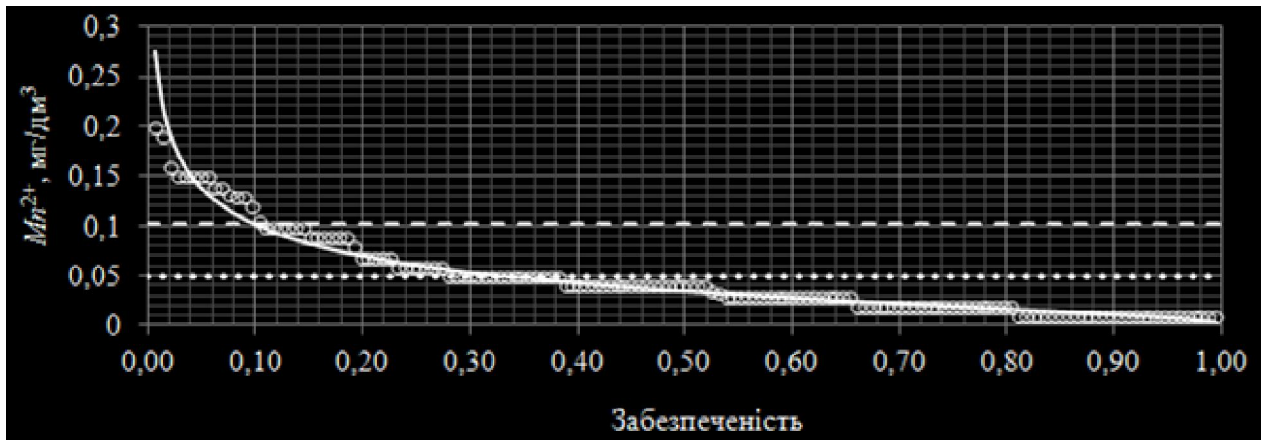


Рис. 3.4 – Розподіл значень концентрації марганцю: маркер коло – результати спостережень; горизонтальна точкова лінія – середнє значення; горизонтальний пунктир – значення забезпеченістю 10% ; суцільна лінія – апроксимація логнормальним законом

4 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1 Оцінка якості вод Дунаю за санітарними та рибогосподарськими нормами

При оцінці ЯВ для господарсько-питних та комунально-побутових потреб використовуються санітарні норми [5, 23].

Послідовність оцінки ЯВ [31].

1. Для кожного показника ЯВ виписується лімітуюча ознака шкідливості (ЛОШ), за наявності — норматив (ГДК) і клас небезпеки.

2. Усі показники якості води поділяються на дві частини: перша – показники без ефекту сумарної дії; другий - з ефектом.

За санітарними нормами ефект сумарної дії мають показники з однаковими ЛОШ 1 і 2 класів небезпеки, за рибогосподарськими – усі показники з однаковими ЛОШ (незалежно від класу небезпеки) [7, 18].

3. У першій частині значення кожного показника окремо не повинно перевищувати нормативне значення (крім розчиненого O_2 , значення цього показника не повинно бути менше нормативного значення)

$$C_i \leq ГДК_i. \quad (21)$$

где C_i – середнє значення i -ого показника (концентрація речовини);

$ГДК_i$ – норматив i -ого показника (гранично допустима концентрація).

4. Показники другої частини об'єднують у групи сумації. Для кожної групи розраховується груповий показник ψ , його значення має бути не більше одиниці [7, 18]:

$$\psi = \Sigma (C_i/ГДК_i) \leq 1. \quad (22)$$

Показники в групах сумачії не можна розглядати окремо і порівнювати їх значення з відповідними нормативами. Часто значення кожного конкретного показника не перевищує нормативу, але вміст у воді речовин усієї групи перевищує встановлену норму.

За таким же принципом здійснюється оперативний контроль якості водопровідної води згідно з ДСанПіН 2.2.4-400-10 [5]. Єдина відмінність полягає в тому, що використовуються результати відбору проб у встановлені терміни.

Таблиця 4.1 – Оцінка якості вод р. Дунай–м.Рені для господарсько-питних потреб по середнім багаторічним значенням показників (C_{BPI})

ЛОШ	Клас небезп.	Показник	Одиниця вимірюв.	C_{BPI}	$ГДК_{Ci}$	$C_{BPI}/ГДК_{Ci}$	Прим.
орг.	4	SO_4^{2-}	мг/дм ³	38,9	500	–	–
–	–	Мінералізація	мг/дм ³	340	1000	–	–
орг.	4	Cl^-	мг/дм ³	28,4	350	–	–
–	–	pH	–	8,06	6,5-8,5	–	–
с-т	3	NH_4^+ (по азоту)	мгN/дм ³	0,187	2,0	–	–
–	–	BPK_{20}	мг/дм ³	4,81	3,0	–	ні
с-т	3	NO_3^-	мг/дм ³	5,46	45	–	–
–	–	Розчинений O_2	мг/дм ³	9,55	4,0	–	–
орг.	3	PO_4^{3-}	мг/дм ³	0,152	3,5	–	–
–	–	XPK	мг/дм ³	18,0	15	–	ні
орг.	4	$C_{ПАВ}$	мг/дм ³	0,0312	0,50	–	–
орг.	3	Fe	мг/дм ³	0,0580	0,30	–	–
орг.	3	Mn^{2+}	мг/дм ³	0,0487	0,10	–	–
орг.	3	Cu	мг/дм ³	0,00266	1,0	–	–
орг.	4	HPI	мг/дм ³	0,0186	0,30	–	–
орг.	4	Феноли	мг/дм ³	0,00145	0,001	–	ні
с-т	3	Cr^{6+}	мг/дм ³	0,00192	0,05	–	–
общ.	3	Zn	мг/дм ³	0,0188	1,0	–	–
с-т	2	Na^+	мг/дм ³	20,7	200	0,104	–
	2	Si	мг/дм ³	3,29	10	0,329	
	2	NO_2^-	мг/дм ³	0,0682	3,3	0,021	
Σ						0,454	

У таблицях 4.1 та 4.2 проведено оцінку ЯВ р. Дунай за санітарними нормами: у таблиці 4.1 використані середні значення показників, у таблиці 4.2 – значення з забезпеченістю 10%. При цьому оцінка в цілому збігається: якість води не відповідає санітарним нормам за вмістом органічних сполук (показники BPK_{20} , XPK та фенол перевищують нормативи). Слід звернути увагу на вміст марганцю: середнє значення концентрації (C_{ML}) Mn^{2+} вдвічі менше норми (табл. 4.1); C_{10} (у табл. 4.2 виділено жирним шрифтом) збігається з нею в межах точності розрахунків.

Таблиця 4.2 – Оцінка якості вод р. Дунай–м.Рені для господарсько-питних потреб по значенням показників з забезпеченістю 10% (C_{10i})

ЛОШ	Клас небезп.	Показник	Одиниця вимірюв.	C_{10i}	$ГДК_{Ci}$	$C_{10i}/ГДК_{Ci}$	Прим.
орг.	4	SO_4^{2-}	мг/дм ³	47,9	500	–	–
–	–	Мінералізація	мг/дм ³	396	1000	–	–
орг.	4	Cl^-	мг/дм ³	36,2	350	–	–
–	–	pH	–	7,86/8,26	6,5-8,5	–	–
с-т	3	NH_4^+ (по азоту)	мгN/дм ³	0,386	2,0	–	–
–	–	BCK_{20}	мг/дм ³	7,62	3,0	–	ні
с-т	3	NO_3^-	мг/дм ³	8,13	45	–	–
–	–	Розчинений O_2	мг/дм ³	7,15	4,0	–	–
орг.	3	PO_4^{3-}	мг/дм ³	0,248	3,5	–	–
–	–	XCK	мг/дм ³	24,8	15	–	ні
орг	4	$СПАР$	мг/дм ³	0,0649	0,50	–	–
орг.	3	Fe	мг/дм ³	0,107	0,30	–	–
орг.	3	Mn^{2+}	мг/дм ³	0,102	0,10	–	–
орг.	3	Cu	мг/дм ³	0,00473	1,0	–	–
орг.	4	$НП$	мг/дм ³	0,0304	0,30	–	–
орг.	4	Феноли	мг/дм ³	0,00221	0,001	–	ні
с-т	3	Cr^{6+}	мг/дм ³	0,00323	0,05	–	–
общ.	3	Zn	мг/дм ³	0,0453	1,0	–	–
с-т	2	Na^+	мг/дм ³	30,9	200		–
	2	Si	мг/дм ³	5,52	10		
	2	NO_2^-	мг/дм ³	0,0990	3,3		
Σ							

Якщо врахувати хронологічну мінливість Mn^{2+} (рис. 4.1), то можна побачити, що весь період спостережень Mn^{2+} (12 років) можна розділити на дві частини: перші 6 років кількість перевищень ГДК складає 2 з 58 спостереження (3,5%); останні 6 років - 8 з 64 (12,5%). За останні 6 років вимоги стандартів ЄС щодо Mn^{2+} не виконувалися.



Рис. 4.1 – Хронологічна мінливість концентрації марганцю (Дунай):
горизонтальний пунктир з точкою – санітарно-гігієнічна ГДК

У таблицях 4.3 (згідно $C_{БР}$) та 4.4 (згідно C_5) наведено оцінку якості води р. Дунай за рибогосподарськими нормативами. При цьому використання середніх значень показників або із забезпеченістю 5% також не впливає на оцінку: якість води не відповідає рибогосподарським нормам. Відмінність полягає в ступені невідповідності: згідно з $C_{БР}$ (табл. 4.3) вміст речовин санітарно-токсикологічної групи перевищує норму в 2 рази, а токсикологічної групи - в 16 разів; за C_5 санітарно-токсикологічною групою - в 3 рази, токсикологічною - в 31 раз. За C_5 вода оцінюється як більш забруднена.

Таким чином, при детальному аналізі використання значень показників ЯВ з малою забезпеченістю (C_5 або C_{10}) закономірно призводить до більш «жорсткої» оцінки стану води. Такий же ефект спостерігається при комплексній оцінці ЯВ.

Таблиця 4.3 – Оцінка якості вод р. Дунай–м.Рені по рибогосподарським нормам по середнім багаторічним значенням показників

ЛОШ	Показник	Одиниця вимірюв.	$C_{БРi}$	$ГДК_i$	$C_{БРi} / ГДК_i$	Примітка
-	pH	–	8,06	6,5-8,5	–	–
-	Розчинений O_2	мг/дм ³	9,55	4,0	–	–
-	BCK_{20}	–"–	4,81	3,0	–	ні
сан.- токс.	Ca^{2+}	–"–	53,2	180	0,30	ні
	Mg^{2+}	–"–	26,5	40	0,66	
	Na^+	–"–	20,7	120	0,17	
	NO_3^-	–"–	5,46	40	0,14	
	SO_4^{2-}	–"–	38,9	100	0,39	
	Cl^-	–"–	28,4	300	0,10	
Σ					1,76	ні
токс.	NH_4^+	мг/дм ³	0,187	0,5	0,37	ні
	NO_2^-	–"–	0,0682	0,08	0,85	
	Fe	–"–	0,0580	0,1	0,58	
	$СПАР$	–"–	0,0312	0,50	0,06	
	Mn^{2+}	–"–	0,0487	0,01	4,87	
	Zn		0,0188	0,01	1,88	
Σ					8,61	ні
р/х	$НП$	мг/дм ³	0,0186	0,05	0,37	ні
	Феноли	–"–	0,00145	0,001	1,45	
Σ					1,82	ні

Таблиця 4.4 – Оцінка якості вод р. Дунай–м.Рені по рибогосподарським нормам по значенням показників з забезпеченістю 5% (C_{5i})

ЛОШ	Показник	Одиниця вимірюв.	C_{5i}	$ГДК_i$	$C_{5i} / ГДК_i$	Примітка
-	pH	–	7,80/8,32	6,5-8,5	–	–
-	Розчинений O_2	мг/дм ³	6,63	4,0	–	–
-	BCK_{20}	–"–	8,90	3,0	–	ні
сан.- токс.	Ca^{2+}	–"–	65,7	180	0,365	ні
	Mg^{2+}	–"–	18,0	40	0,450	
	Na^+	–"–	35,1	120	0,293	
	NO_3^-	–"–	9,26	40	0,232	
	SO_4^{2-}	–"–	51,0	100	0,510	
	Cl^-	–"–	39,0	300	0,130	
Σ					1,98	ні
токс.	NH_4^+	мг/дм ³	0,514	0,5	1,03	ні
	NO_2^-	–"–	0,112	0,08	1,40	
	Fe	–"–	0,136	0,1	1,36	
	$СПАР$	–"–	0,0869	0,50	0,174	
	Mn^{2+}	–"–	0,138	0,01	13,8	
	Zn		0,0642	0,01	6,42	
Σ					24,2	ні
р/г	$НП$	мг/дм ³	0,0360	0,05	0,720	ні
	Феноли	–"–	0,00255	0,001	2,55	
Σ					3,27	ні

4.2 Оцінка якості вод Дунаю як джерела централізованого водопостачання за ДСТУ 4808:2007

Зазначені раніше недоліки методики [6] можна усунути, якщо замість значень показників $C_{БР}$ і $C_{МАХ}$ використовувати C_{10} (табл. 4.5 та 4.6), а також розраховувати дробові значення індексів за формулою [15]

$$K_y = K + (C - K_{min}) / (K_{max} - K_{min}), \quad (23)$$

де K_y – уточнене значення категорії;

K – ціле число категорії якості вод, що відповідає номеру тієї категорії, до якої належить абсолютна величина показника;

C – абсолютне значення показника якості вод;

K_{min} і K_{max} – найменше і найбільше значення границь категорії якості вод, до якої належить значення показника.

Таблиця 4.5 – Класифікація вод р. Дунай як джерела централізованого водопостачання за середніми значеннями показників

Група	Показник	Одиниця вимірюв.	$C_{БР}$	Індекс за показником	Груповий індекс
I	Мутність	мг/дм ³	39,5	2	$I_{ICP} = 2,00$
II	Мінералізація	мг/дм ³	340	1	$I_{ICP} = 26/13 = 2,00$ $I_{II MAX} = 4$
	Сульфати	мг/дм ³	38,9	1	
	Хлориди	мг/дм ³	28,4	1	
	Магній	мг/дм ³	13,9	2	
	pH	–	8,06	2	
	Амоній (по N)	мгN/дм ³	(0,187)	2	
	Нітрити (по N)	мгN/дм ³	0,0682(0,0299)	3	
	Нітрати (по N)	мгN/дм ³	5,46(1,59)	4	
	Розчинений O ₂	мгO/дм ³	9,55	1	
	Перманг. окисл.	мгO/дм ³	3,74	2	
	XCK	мгO/дм ³	18,0	2	
	BCKII	мгO/дм ³	4,81	3	
	Фосфати (по P)	мгP/дм ³	0,152(0,0496)	2	
VII	Залізо	мкг/дм ³	58,0	2	$I_{VII CP} = 15/8 = 1,88$ $I_{VII MAX} = 2$
	Марганець	мкг/дм ³	48,7	2	
	Мідь	мкг/дм ³	2,67	2	
	Хром 6+	мкг/дм ³	1,92	1	
	Нафтопродукти	мкг/дм ³	18,6	2	
	Цинк	мкг/дм ³	18,8	2	
	СПАР	мкг/дм ³	31,2	2	
	Феноли	мкг/дм ³	1,45	2	
$I_{INT.CP} = (2,00 + 2,00 + 1,88) / 3 = 1,96$ (клас 2 - добра, чиста вода) $I_{KL} = 2,00$ (клас 2 - добра, чиста вода)					

Якщо значення показника відноситься до 1 категорії, то в (23) K_{min} необхідно прийняти рівним мінімальному значенню показника в ряду спостережень, якщо значення показника відноситься до 4 категорії, то K_{max} дорівнює максимальному значенню показника в ряду спостережень.

Крім того, без поділу показників на групи (табл. 4.7) інтегральний індекс оцінюється шляхом усереднення значень індексів усіх показників.

Враховуючи особливості розрахунку дробових значень індексів, вихідний клас оцінювати за значенням класифікаційного індекса (I_{KL}) за такими співвідношеннями: клас 1 – при $I_{KL} < 2,00$; клас 2 – $2,00 \leq I_{KL} < 3,00$; клас 3 – $3,00 \leq I_{KL} < 4,00$; клас 4 – $I_{KL} \geq 4,00$.

Таблиця 4.6 – Класифікація вод р. Дунай як Джерела централізованого водопостачання за середніми значеннями показників з забезпеченістю 10%

Група	Показник	Одиниця вимірюв.	C_{10}	Індекс за показником	Груповий індекс
I	Мутність	мг/дм ³	84,9	2	$I_{ICP} = 2,00$
II	Мінералізація	мг/дм ³	396	1	$I_{ICP} = 33/13 = 2,54$
	Сульфати	мг/дм ³	47,9	2	
	Хлориди	мг/дм ³	36,2	2	
	Магній	мг/дм ³	17,0	2	
	<i>pH</i>	–	7,86/8,26	3	
	Амоній (по N)	мгN/дм ³	0,386	3	
	Нітриди (по N)	мгN/дм ³	0,0990(0,0434)	3	
	Нітрати (по N)	мгN/дм ³	8,13(2,37)	4	
	Розчинений O ₂	мг/дм ³	7,15	2	
	Перманг. окисл.	мгO/дм ³	4,80	2	
	ХСК	мгO/дм ³	24,8	2	
	БСК _п	мгO/дм ³	7,62	4	
	Фосфати (по P)	мгP/дм ³	0,248(0,0808)	3	
VII	Залізо	мкг/дм ³	107	3	$I_{VIIICP} = 18/8 = 2,25$
	Марганець	мкг/дм ³	102	3	
	Мідь	мкг/дм ³	4,73	2	
	Хром 6+	мкг/дм ³	3,23	1	
	Нафтопродукти	мкг/дм ³	30,4	2	
	Цинк	мкг/дм ³	45,3	2	
	СПАР	мкг/дм ³	64,9	3	
	Феноли	мкг/дм ³	2,21	2	
$I_{INT.ICP} = (2,00 + 2,54 + 2,25)/3 = 2,26$ (клас 2 - добра, чиста вода) $I_{KL} = 2,54$ (клас 3 - задовільна, слабо забруднена вода)					

Для всіх показників (крім pH та O_2) дробові значення індексів розраховуються за формулою (1) пункту 5.17 [15]. При розрахунку дробових значень індексів у діапазоні 4 класу ($K_{4MIN};\infty$) (крім мікробіологічних показників, для яких індекс приймається рівним 4,00), знаменник наведеної вище формули (1) слід замінити на значення лівої межі 4 класу (K_{4MIN}).

Цей прийом дозволяє зробити інтегральний індекс більш «чутливим» до найгірших значень показників ЯВ.

Таблиця 4.7 – Оцінка ЯВ р. Дунай як джерела централізованого водопостачання по C_{10} з врахуванням дробових індексів за показниками

Показник	Одиниця вимірюв.	C_{10}	Індекс за показником	Груповий індекс
Мутність	мг/дм ³	84,9	2,04	$I_{ICP} = 2,0$
Мінералізація	мг/дм ³	396	1,97	
Сульфати	мг/дм ³	47,9	2,10	
Хлориди	мг/дм ³	36,2	2,09	
Магній	мг/дм ³	17,0	2,35	
pH	–	7,86/8,26	3,40	
Амоній (по N)	мг N /дм ³	0,386	3,12	
Нітриди (по N)	мг N /дм ³	0,0990(0,0434)	3,84	
Нітрати (по N)	мг N /дм ³	8,13(2,37)	4,49	
Розчинений O_2	мг/дм ³	7,15	2,94	
Перманг. окисл.	мг O /дм ³	4,80	2,26	
XCK	мг O /дм ³	24,8	2,75	
BCK_{II}	мг O /дм ³	7,62	4,17	
Фосфати (по P)	мг P /дм ³	0,248(0,0808)	3,21	$I_{VICP} = 38,69/13 = 3,0$
Залізо	мкг/дм ³	107	3,01	
Марганець	мкг/дм ³	102	3,00	
Мідь	мкг/дм ³	4,73	2,16	
Хром 6+	мкг/дм ³	3,23	1,74	
Нафтопродукти	мкг/дм ³	30,4	2,51	
Цинк	мкг/дм ³	45,3	1,45	
$СПАР$	мкг/дм ³	64,9	3,07	
Феноли	мкг/дм ³	2,21	2,13	
$I_{INT} = 62,99/22 = 2,7$ (клас 3 - задовільна, слабо забруднена вода)				
$I_{KL} = I_{ICP} = 3,0$ (клас 3 - задовільна, слабо забруднена вода)				

Згідно з таблицями 4.5 та 4.6 ми бачимо, що згідно з методикою [6] завдяки багаторазовому усередненню кінцева оцінка ЯВ р. Дунай вийшла

однаковою, хоча всі значення C_{10} (за винятком нижчих значень pH та O_2) набагато вище, аніж $C_{БР}$.

Технологічні вимоги до способів очищення води залежать від класу її якості (додаток Б до [6]), у зв'язку з чим поділ вод на підкласи не має практичного сенсу. Тому при оцінці ЯВ будемо давати лише характеристику класів.

За методикою [6] за найвищим середньогруповим індексом ($I_{КЛ} = I_{ЦСР} = 2,0$) вода Дунаю (табл. 4.5) відноситься до 2 класу (добра, чиста). Показниками з індексом 3 і 4 (в табл. 4.5 виділено напівжирним шрифтом) є: нітрити, нітрати.

При використанні C_{10} (табл. 4.6) вода Дунаю вже відноситься ($I_{КЛ} = I_{ЦСР} = 2,5$) до 3 класу (задовільна, слабо забруднена). Показниками з індексом 3 і 4 (в табл. 4.6 виділено напівжирним шрифтом) є: pH , амоній, нітрити, нітрати, БСК, фосфати, залізо і марганець. У даному випадку різниця суттєва. Але, значення інтегрального індекса ЯВ (табл. 4.5 і 4.6) відрізняються не сильно: за $C_{БР} - I_{ИТ} = 2,0$; за $C_{10} - I_{ИТ} = 2,3$.

При розрахунку дробових значень індексів для показників ЯВ (табл. 4.7) класифікація вод р. Дунай не змінюється: $I_{КЛ} = 3,0$, 3 клас «задовільна, слабо забруднена вода». Суттєво зростає значення інтегрального індексу, усередненого за всіма показниками – $I_{ИТ} = 2,7$.

Таке збільшення є закономірним, оскільки дробові значення індексів (див. формулу (23),) зсунуті відносно цілих значень вправо (табл. 4.6 і 4.7).

ВИСНОВКИ

За результатами дослідження можна зробити наступні висновки:

1. За попередній період часу та на перспективу при нормуванні скидів забруднюючих речовин зі стічними водами оцінка якості води на контрольних ділянках водних об'єктів відповідатиме вимогам стандартів ЄС щодо частоти перевищення ГДК, якщо в розрахунках використовувати значення показники якості води із забезпеченістю 5 або 10 % залежно від призначення водних об'єктів: 5 % - для рибогосподарських об'єктів; 10% - для господарсько-питного та рекреаційного водокористування.

2. Оцінку та прогнозування показників якості води із заданою забезпеченістю появи краще здійснювати за допомогою логнормального закону, апроксимацію трендів показників у часі – експоненціальним законом.

3. Нормування часових рядів значень показників якості води по лінії тренду, апроксимованою експоненціальним законом, усуває тренд преобразованого ряду і формально робить логнормальний закон його розподілу однопараметричним: середнє значення логарифмів рядів, нормованих експоненціальною лінією тренду, стає рівним нулю. Цього не спостерігається, коли тренд апроксимується лінійною залежністю.

4. Оцінка класу водних об'єктів як джерела централізованого водопостачання та узагальнена характеристика їх стану за ДСТУ 4808:2007 краще відображатиме реальність та відповідатиме нормам ЄС, якщо: замість середніх та максимальних значень показників якості води використовувати їх значення з забезпеченістю 10%; оцінювати дробові значення індексів за показниками; клас об'єкта, визначати за блоковим індексом з найбільшим значенням; узагальнений індекс якості води об'єкта знаходити як середнє значення індексів усіх показників без поділу на групи.

5. У подальшому необхідно розробити методику техніко-економічного обґрунтування частоти перевищення нормативів за показниками.

ЛІТЕРАТУРА

1. Вадзинский Р.Н. Статистические вычисления в среде Excel. Библиотека пользователя. СПб: Питер, 2016. 608 с. ISBN 978-5-496-02364-1. URL: <https://books.google.com.ua/books?id=ZXjWCwAAQBAJ&pg=PA#v=onepage&q&f=false>
2. Временные методические указания по комплексной оценке качества поверхностных и морских вод по гидрохимическим показателям. URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293742/4293742635.htm>
3. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: Учебно-методическое пособие. Ижевск: Издательство «Удмуртский университет». 2012. 199 с. URL: <http://cps-spb.ru/files/Дистанционное%20обучение/Качество%20природных%20вод.pdf>
4. ГОСТ 2761–84. Источники хозяйственно–питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. Москва: Изд-во стандартов, 1985. 12 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003220>
5. ДСанПіН 2.2.4–400–10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Київ: МОЗ України, 2010. 46 с. URL: <https://aqua-life.ua/content/files/dsanpn-2.2.4-171-10-ggenchn-vimogi-do-vodi-pitno-priznacheno-dlja-spozhivannja-ludinou-91453299.pdf>
6. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні і екологічні вимоги щодо якості води та правила вибирання. Київ: Держспоживстандарт України, 2007. 36 с.
7. Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами / Міністерство охорони навколишнього природного середовища наказ № 116 від 15.12.1994 р., 79 с. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0313-94#Text>
8. Ковальчук Л.А., Осадчая Н.Н., Осадчий В.И. Вероятностно – статистическое оценивание качества поверхностных вод по категориям /

- Наук. праці УкрНДГМІ, №257. Київ, 2008. С.162-175. URL: <http://dspace.nbuu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/18257/12-Kovalchuk.pdf>
9. Козлов М.В., Прохоров А.В. Введение в математическую статистику. Москва: Изд-во МГУ, 1987. 264 с.
 10. Коробкова Г.В. Екологічне нормування якості поверхневих вод на прикладі басейну річки Сіверський Донець (в межах харківської області): Дисертація на здобуття наукового ступеню к.геогр.н. Харків, 2018. 248 с. URL: http://ekhnuir.univer.kharkov.ua/bitstream/123456789/13892/3/dis_Korobkova.pdf
 11. Логнормальное распределение. Непрерывные распределения в EXCEL. URL: <https://excel2.ru/articles/lognormalnoe-raspredelenie-nepreryvnye-raspredeleniya-v-ms-excel>
 12. Логнормальное распределение. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Логнормальное_распределение
 13. Матеріали семінару «Основи природоохоронного законодавства України та Європейського співтовариства: водні ресурси». / Київ: Державний інститут підвищення кваліфікації та перепідготовки кадрів Мінекобезпеки України, травень 1997 р.
 14. Методика екологічної оцінки якості вод за відповідними категоріями / В.Д.Романенко, В.М.Жукинський, О.П.Оксіюк та ін. Київ: Символ-Т, 1998. 28 с.
 15. Методика екологічної оцінки якості вод за відповідними категоріями (проект) / А.В. Гриценко, О.Г. Васенко, Г.А. Верніченко та ін. Харків: УкрНДІЕП, 2012. 37 с. URL: http://www.niiep.kharkov.ua/sites/default/files/metodika_2012_14_0.doc
 16. Мосейчук А. А., Бойко І. А. Оцінка якості питної води в джерелах децентралізованого водопостачання Полтавської області / Вісник Полтавської державної аграрної академії, №4. Полтава, 2011. С. 12-17.

17. Правила охраны поверхностных вод.
URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/n0002400-91#Text>
18. Правила охраны поверхностных вод. (Типовые положения).
Нормирование качества воды водотоков и водоёмов.
URL: <https://zakonbase.ru/content/part/395632>
19. Проскурин О.А. Оптимизационный подход к ограничению содержания веществ, нормируемых по лимитирующим признакам вредности, в сточных водах / О.А. Проскурин // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: Зб. наук. пр. УкрНДІЕП. Харків: ВД «Рейдер», 2010. № 32. С. 162–173.
20. Проскурин О.А. Нормирование сброса в водный объект последовательно трансформирующихся веществ со сточными водами для случая неполного разбавления / О.А. Проскурин // Комунальне господарство міст: Науково-технічний збірник. Харків, 2012. № 103. С. 211–217.
21. Рідей Н.М., Захаркевич І.В. Екологічний контроль за якістю поверхневих водних джерел озер навчально-дослідного господарства «Великоснітинське» ім. Музиченка / Вісник Запорізького національного університету, №2. Запоріжжя, 2008. С. 172-176.
22. РД 52.24.622-2001 Методические указания. Проведение расчётов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. Санкт-Петербург, 2001. 64 с. URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293748/4293748891.htm>
23. СанПиН 4630–88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. Министерство здравоохранения СССР. Москва, 1988.
24. Степова О. В., Булавенко Р. В., Рома В. В. Аналіз стану поверхневих вод Полтавської області в контрольних створах. / Вісник Полтавської державної аграрної академії, № 1. Полтава, 2012. С.181-184.
25. Фесенко О.Г. Стан поверхневих вод Полтавської області (2005–2011 рр.) / Вісник Полтавської державної аграрної академії, № 4. Полтава, 2013. С 158-161.
26. Чобан А.Ф., Чобан С.Я. Оцінка впливу стічних вод ТЕС на природні

- водні об'єкти / Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, №4. Чернівці, 2008. С. 52-58
27. Юрасов С.Н., Алексеенко Е.А. Апроксимація законів розподілу показників якості вод на прикладі річки Дністер – місто Біляївка. / Людина та довкілля. Проблеми неоекології: Науковий журнал Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Харків, 2014. № 3-4. с. 46-51.
URL: http://journals.uran.ua/ludina_dov/article/view/37011
28. Юрасов С.Н., Кузьмина В.А. Рекомендации по расчету ПДС группы неконсервативных загрязняющих веществ с эффектом суммарного действия / Вісник ОДЕКУ: Науковий журнал / Голов. ред.. Є.Д.Гопченко / Одеса, 2009. № 7. С. 26-30. URL: <https://bulletin.odeku.edu.ua/wp-content/uploads/2009/06/6-Urasov-Kuzmina.pdf>
29. Юрасов С.М., Курьянова С.О. Оцінка якості вод за санітарними і рибогосподарськими нормами та її вдосконалення на прикладі Кілійського гирла Дунаю / «Молодий вчений»: Науковий журнал, №8 (48), 2017. С. 10-14. URL: <http://molodyvcheny.in.ua/files/journal/2017/8/3.pdf>
30. Юрасов С.М., Курьянова С.О. Недоліки класифікації якості вод за ДСТУ 4808-2007 та шляхи їх усунення. Український гідрометеорологічний журнал, № 15. Одеса, 2014. С. 125-133
URL: <http://eprints.library.odeku.edu.ua/id/eprint/1290/>
31. Юрасов С.М., Кур'янова С.О., Юрасов Н.С. Комплексна оцінка якості вод за різними методиками та шляхи її вдосконалення // Український гідрометеорологічний журнал: Науковий журнал / Голов. ред. С.М.Степаненко. Одеса: «ТЕС», 2009. № 5. с. 42-53. URL: <https://uhmj.odeku.edu.ua/wp-content/uploads/2016/08/5-Yurasov-Kurianova.pdf>
32. Юрасов С.М., Сафранов Т.А., Чугай А.В. Оцінка якості природних вод: Навчальний посібник / Одеса: Екологія, 2012. 168 с. URL:

http://eprints.library.odeku.edu.ua/id/eprint/872/1/UrasovSM_Ocinka_yacosty_vod_NP_2011.pdf

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ МАГІСТРА

1. Sergey Yurasov, Tamerlan Safranov, Angelina Chugai, Svetlana Kuryanova, **Julia Artvykh**. Adapting the Methods for Assessing a Water Quality when Normalizing the Pollutant Discharges in Ukraine to the Regulatory Requirements of the European Union. *Ecological Engineering & Environmental Technology* 2022, 23(3), 167–176. *URL:* <https://doi.org/10.12912/27197050/147447> ISSN 2719–7050, License CC-BY 4.0
- 2.