

**В.И. Осадчий, Л.А. Ковальчук, Н.Н. Осадчая, Ю.Б. Набиванец**

## ПРИМЕНЕНИЕ СТОХАСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАССОВ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ХИМИЧЕСКИМ ЭЛЕМЕНТАМ КАЧЕСТВА

Разработана методика стохастического оценивания экологического состояния водных объектов относительно их природного состояния на основе физико-химических показателей стандартных мониторинговых наблюдений. Численные процедуры для различных классов веществ реализованы на примере р. Южный Буг, г. Винница. Верификация методики выполнена по результатам измерений на реках Южный Буг, Латорица, Тиса.

**Ключевые слова:** стохастическое оценивание, экологическое состояние, стандартный мониторинг, комплекс химических компонент.

### Состояние проблемы

Возрастающее загрязнение среды обитания обусловило необходимость разработки и безотлагательного осуществления мероприятий по восстановлению и сохранению природного состояния водных объектов. При разработке планов управления речными бассейнами, с целью проектирования мер по улучшению и последующему устойчивому развитию водных экосистем, используют оценки экологического состояния водных объектов. Определение экологического состояния проводится на основании комплекса параметров качества: биологических, гидроморфологических, химических.

Эта работа посвящена группе химических параметров. При определении экологического состояния среди химических параметров используют 3 типа показателей [ВРД, «Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential»]:

а) общие физико-химические показатели водной экосистемы (температура, рН, минерализация, кислород, БПК, ХПК<sub>Мп</sub>, ХПК<sub>Ст</sub>, содержание биогенных элементов ( $N_{\text{общ}}$ ,  $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_3^-$ ,  $N-NO_2^-$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $P-PO_4^{3-}$ );

б) элементы и вещества несинтетической природы, поступающие в исследуемый водный объект в значительном количестве;

в) приоритетные и приоритетные опасные вещества, представляющие собой список из 45 синтетических соединений, имеющих токсичное воздействие.

Для первых двух типов показателей оценивают отклонение текущих концентраций от референтных (фоновых) значений, соответствующих

природным условиям. Для приоритетных веществ – используют фиксированные значения экологических стандартов качества. Принимая во внимание токсичность отмеченной группы веществ, очевидно, что их содержание в воде должно быть минимальным.

Таким образом, для выполнения оценок текущего состояния необходимы сведения о количественных показателях общих физико-химических параметров, соответствующих природно-климатическим условиям конкретного речного бассейна или его отдельных участков.

Поиску путей решения этой задачи для биологических и химических ингредиентов посвящено большое количество публикаций, из которых следует, что единого универсального решения не существует [1-15]. Среди наиболее широко используемых способов определения референтных значений следует упомянуть следующие: наблюдения на фоновых участках; использование исторических данных об объекте, когда вероятное антропогенное воздействие было минимальным; статистическая обработка исторического ряда наблюдений с последовательным отделением 10-20 %-ного перцентиля; моделирование; экспертная оценка и др.

Каждый из указанных методов имеет как свои преимущества, так и недостатки. Состояние исследуемого объекта в прошлом неизбежно связано с фазами изменения климата и водности. Результаты моделирования часто имеют значительные отклонения от натуральных условий. Использование перцентилей не позволяет учитывать законы статистических распределений исследуемых компонент и не предусматривает

того факта, что каждое значение параметра может включать как природную, так и антропогенную составляющую. Более того, расчёт перцентилей требует задания максимального за период наблюдений значения того или иного компонента. По мере поступления новых данных максимальное значение может увеличиваться, в результате чего принятую шкалу оценки качества воды необходимо постоянно корректировать.

Согласно нормативной базе ЕС, которая в настоящее время имплементируется в Украине, для характеристики экологического состояния водных объектов используют классификацию, включающую 5 классов. Первый класс соответствует «отличному» состоянию и фактически отражает природные условия. Второй, соответствующий «хорошему» состоянию, свидетельствует о незначительных отклонениях, не вызывающих нарушения функционирования экосистемы. Более значительные отклонения показателей, соответствующие «удовлетворительному» состоянию экосистемы, относят к третьему классу. В случае установления «удовлетворительного» и хуже состояния водного объекта предусматривается осуществление мероприятий, направленных на снижение антропогенного давления. Значительные отклонения биотических параметров соответствуют «плохому» и «очень плохому» состоянию объекта.

Целью работы была разработка методики определения количественных характеристик химических и физико-химических показателей экологического состояния водных объектов, соответствующих природным условиям, а также разработка классификации оценивания состояния воды по указанным показателям. В качестве решения предложен метод вероятностно-статистического разделения концентраций наблюдаемых компонентов химического состава поверхностных вод на природную и антропогенную составляющую, в основу которого положена развёртка плотности вероятности наблюдаемых концентраций на плотность вероятности концентраций природного происхождения и плотность вероятности концентраций антропогенного происхождения [16].

### Материалы и методика

В основу исследования положены материалы наблюдений за показателями химического состава воды, полученные в результате выполнения государственной программы мониторинга поверхностных вод за период 1989–2014 гг. Проанализированы ряды наблюдений за содержанием биогенных элементов: азотом аммонийным, азо-

том нитритным, азотом нитратным и фосфором ортофосфатов; общей минерализацией воды, растворённым кислородом и биологическим потреблением кислорода БПК<sub>5</sub>; цинком, медью, хромом. Тестовые расчеты выполнены для таких створов: на р. Тиса – г. Тячев и г. Рахов, на р. Латорица – г. Мукачево, на р. Южный Буг – г. Винница.

Проведение мероприятий по восстановлению природного состояния водных объектов неизбежно влечёт материальные затраты, размер которых определяется уровнем обоснования необходимости осуществления указанных мер, т.е. уровнем, на котором отвергается нулевая гипотеза  $H_0$  о естественном диапазоне колебания концентраций отдельных показателей. В случае угрозы жизни людей или предполагаемого очень большого материального ущерба гипотеза  $H_0$  отвергается на уровне достоверности 0,001; при угрозе здоровью людей или большом материальном ущербе – на уровне 0,01, в случае значительного материального ущерба – на уровне достоверности 0,05. Предельно низкий уровень отклонения  $H_0$  с достоверностью 0,25 допустим в поисковых исследованиях. Для сравнения: в авиации уровень достоверности отклонения  $H_0$  составляет 0,000001 [17]. Очевидно, определение уровня достоверности выводов является важнейшим требованием к разрабатываемой методике оценки качества воды относительно природного состояния водного объекта. Для природоохранных мероприятий допускается уровень достоверности отклонения  $H_0$  не ниже 0,05, который и был принят при проведении наших исследований [18].

Теоретическую основу методики составила аксиоматика теории вероятностей [19]. Фактические (наблюденные) концентрации отдельных показателей химического состава воды ( $Y$ ) представлялись суммой двух независимых составляющих, первая из которых обусловлена действием природных факторов ( $X_1$ ), а вторая – деятельностью человека ( $X_2$ ):

$$Y = X_1 + X_2. \quad (1)$$

Обозначим первые как фоновые величины, а вторые – антропогенные. Очевидно, плотность вероятности фактических концентраций  $p_Y(y)$  является свёрткой плотности вероятностей фоновых концентраций  $p_{X_1}(x)$  и плотности вероятности антропогенных концентраций  $p_{X_2}(y-x)$  [20]:

$$p_Y(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} p_{X_2}(y-x) p_{X_1}(x) dx. \quad (2)$$

Параметры законов статистических распределений фактических концентраций  $p_Y(y)$ , а именно:  $m_Y$  – математическое ожидание,  $\sigma_Y$  – стандартное отклонение,  $\varepsilon_Y$  – эксцесс, – были получены на основе их временных рядов наблюдений ( $Y$ ).

Параметры ( $m_{X1}$ ,  $\sigma_{X1}$ ) законов  $p_{X1}(x)$  статистических распределений фоновых концентраций ( $X_1$ ), как известно, близки к распределению Гаусса [21]. Они были получены из той части ранжированных временных рядов фактических концентраций, которой свойственно нормальное распределение. Показателем нормального распределения служили близкие к нулю выборочные значения эксцесса и эксцентриситета.

Параметры ( $m_{X2}$ ,  $\sigma_{X2}$ ,  $\varepsilon_{X2}$ ) законов статистических распределений антропогенных концентраций  $p_{X2}(y-x)$  определены посредством известных выражений [20]:

$$m_{X2} = m_Y - m_{X1}, \quad (3)$$

$$\sigma_{X2} = (\sigma_Y^2 - \sigma_{X1}^2)^{0.5}, \quad (4)$$

где  $m_{X2}$  – центр статистического распределения концентраций, обусловленных деятельностью человека;  $m_Y$  – центр статистического распределения фактических концентраций;  $m_{X1}$  – центр статистического распределения концентраций природного происхождения;  $\sigma_{X2}$  – стандартное отклонение статистического распределения концентраций антропогенного происхождения;  $\sigma_Y$  – стандартное отклонение статистического распределения фактических концентраций;  $\sigma_{X1}$  – стандартное отклонение статистического распределения концентраций природного происхождения. Эксцесс статистического распределения антропогенных концентраций  $\varepsilon_{X2}$  необходимо определять по той части ранжированного ряда фактических наблюдений, которая не относится к природным концентрациям. Законы статистических распределений наблюдаемых, фоновых и антропогенных концентраций были идентифицированы по значениям установленных параметров посредством трёхпараметрической обобщённой модели Gaussian 1 (Generalized normal distribution: version 1), описывающей обширный класс экспоненциальных распределений [22]:

$$p(x) = \frac{\alpha}{2 \lambda \sigma \Gamma(1/\alpha)} \exp\left(-\left|\frac{x-m}{\lambda \sigma}\right|^\alpha\right), \quad (5)$$

где  $\lambda = \sqrt{\frac{\Gamma(1/\alpha)}{\Gamma(3/\alpha)}}$ ,  $\Gamma(z)$  – гамма-функция,  $\sigma = \sigma(x)$  – стандартное отклонение,  $m = m(x)$  – центр распределения,  $\alpha = \alpha(x)$  – характеристика распре-

деления, однозначно определяющая параметр формы экспоненциальных распределений – эксцесс ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \frac{\Gamma(1/\alpha)\Gamma(5/\alpha)}{(\Gamma(3/\alpha))^2}. \quad (6)$$

Если  $\alpha < 1$ , то модель (5) описывает распределения, близкие по своим свойствам к распределению Коши;  $\alpha = 1$  – модель представляет распределение Лапласа, имеющее более островершинный вид, чем у нормального распределения;  $\alpha = 2$  – модель соответствует нормальному распределению;  $\alpha > 2$  – модель идентифицирует распределения, близкие по своим свойствам к трапецеидальным распределениям;  $\alpha \rightarrow \infty$  – модель отражает равномерное распределение.

Учитывая вышеизложенные положения, алгоритм поиска фоновых концентраций для элементов химического состава воды состоит из следующих шагов [23, 24]:

Шаг 1 – временные ряды регулярных наблюдений за концентрациями компонентов химического состава воды ранжируются в возрастающем порядке.

Шаг 2 – рассчитываются выборочные значения эксцесса ( $\varepsilon$ ) и эксцентриситета ( $s$ ) полученных рядов:

$$\varepsilon = m_4 / m_2^2 - 3; \quad (7)$$

$$s = m_3 / m_2^{3/2}; \quad (8)$$

где  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$  – центральные моменты.

Шаг 3 – вычисляются несмещённые оценки  $G_1$  и  $G_2$  выборочных значений эксцесса и эксцентриситета:

$$G_1 = \frac{n-1}{(n-2)(n-3)} [(n+1)\varepsilon + 6], \quad (9)$$

$$G_2 = \frac{\sqrt{n(n-1)}}{n-2} s; \quad (10)$$

где  $n$  – количество значений в выборке.

Шаг 4 – рассчитываются стандартные отклонения  $S_{G1}$ ,  $S_{G2}$  несмещённых выборочных значений эксцесса и эксцентриситета:

$$S_{G1} = \sqrt{\frac{24n(n-1)^2}{(n-3)(n-2)(n+3)(n+5)}}, \quad (11)$$

$$S_{G2} = \sqrt{\frac{6n(n-1)}{(n-2)(n+1)(n+3)}}. \quad (12)$$

Шаг 5 – гипотеза о нормальном распределении принимается для той части ранжированного ряда, где выполняются следующие условия:

$$|G_1| \leq 3S_{G_1}, \quad (13)$$

$$|G_2| \leq 3S_{G_2}, \quad (14)$$

Если количество наблюдений  $n > 50$  и рассматривается только условие (13), а  $G_2 = 0$ , то эмпирическое распределение можно считать нормальным с вероятностью  $P_{G_1} = 0,997$ . Если рассматривается только условие (14), а  $G_1 = 0$ , то эмпирическое распределение также можно считать нормальным с вероятностью  $P_{G_2} = 0,997$ . В случае требования об одновременном выполнении условий (13) и (14), вероятность того, что эмпирическое распределение будет нормальным, равна произведению вероятностей  $P_{G_1}$  и  $P_{G_2}$ . Таким образом,  $P_{G_1G_2}$  будет равно 0,994.

При решениях задач природоохранного характера, имеющих уровень отклонения  $H_0$  гипотезы  $\leq 0,05$ , и значениях эксцесса и эксцентриситета  $< 1$ , анализируемое распределение принято рассматривать как нормальное [25].

Состояние воды исследуемых объектов по химическим параметрам оценивалось по пяти классам: «отличный», «хороший», «удовлетворительный», «плохой», «очень плохой». Оценка вероятности классов позволило избежать проблем, связанных с использованием перцентилей. Вероятность классов качества воды для каждого из анализируемых компонентов вычислялась посредством интеграла вероятностей по общеизвестным процедурам [26]. Полное совпадение площади плотности вероятностей наблюдаемых концентраций с интегралом вероятностей концентраций природного происхождения свидетельствует об «отличном» состоянии воды по анализируемому компоненту. Частичное совпадение указанных площадей свидетельствует об отклонении наблюдаемых концентраций относительно фоновых. В случае совпадения интегралов вероятностей с вероятностью 0,8, состояние воды относили к классу «хороший». Затем, соответственно, с вероятностью 0,6 – к классу «удовлетворительный», с вероятностью 0,4 – к «плохому» и с вероятностью 0,2 – «очень плохому» классу. Базируясь на этом принципе, была получена классификация состояния воды по каждому исследуемому показателю химического состава.

Оценка границ классов выполнена посредством численных экспериментов при условии изменения центра распределения и постоянства стандартного отклонения и эксцесса величин рассматриваемого показателя. Экспериментировать с различными сочетаниями стандартного отклонения и эксцесса нецелесообразно, так как их значения всецело определяются количеством и

величиной экстремумов химических ингредиентов, которые могут появиться в будущем.

Верификация методики осуществлена по растворённому кислороду. Если водный объект насыщен кислородом более 100 %, то установленное расчетным путем статистическое распределение фоновых концентраций кислорода будет соответствовать статистическому распределению фактически наблюдаемых величин.

Очевидно, что состояние воды по всему комплексу химических ингредиентов будет соответствовать уровню наихудшего класса по отношению к какому-либо рассматриваемому ингредиенту. Такое же положение используется при оценке общего экологического состояния [15].

### Результаты и их обсуждение

Поэтапный алгоритм определения фоновых концентраций, разработка классификации и оценка фактического состояния воды представлены на примере р. Южный Буг, г. Винница, створ: 2 км выше города. Оценки выполнены для различных групп компонентов химического состава (минерализация воды, биогенные элементы, тяжелые металлы), выбор которых осуществлялся таким образом, чтобы осветить важные аспекты их стохастического анализа. Изложение акцентировано на двух аспектах: 1) определение концентраций, соответствующих природному состоянию объекта, а также границ последующих классов; 2) оценке фактического состояния воды по отдельным химическим показателям.

*Минерализация воды.* Несмещённые оценки эксцесса и эксцентриситета, удовлетворяющие условиям  $|G_1| \leq 3S_{G_1}$  и  $|G_2| \leq 3S_{G_2}$ , позволили определить верхнюю границу колебания природных значений минерализации, находящуюся в интервале 711–856 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 1А). На первый взгляд, варьирование крайних значений интервала в пределах 145 мг/дм<sup>3</sup> вызывает сомнения по поводу корректной идентификации гауссиана, т.е. закона статистического распределения концентраций природного происхождения. Необходимо учесть ряд важных обстоятельств, а именно: 1) относительная точность наблюдений компонентов химического состава составляет до 20 %; 2) центры статистических распределений величины минерализации воды фактических и природных распределений, соответственно 504 и 495 мг/дм<sup>3</sup>, различались в пределах 95 %-ных доверительных интервалов. Относительно мало различались их стандартные отклонения, соответственно 101 и 88 мг/дм<sup>3</sup>. Приведённые факты позволили признать, что для решаемой задачи идентификация закона статистического рас-

пределения концентраций естественного происхождения была выполнена корректно (рис. 1Б). Плотность вероятности фоновых концентраций покрывала практически весь диапазон колебаний фактических величин до их максимального значения  $927 \text{ мг/дм}^3$ , вероятность превышения которого составляла  $0,0005$ , что возможно только один раз за  $27,4$  года. На наш взгляд, при оценке качества воды относительно её природного состояния, целесообразно учитывать значения измеренных концентраций, наблюдение которых реально в течение 3-х лет. Другими словами, естественной границей природного состояния следует принять не максимально наблюдаемую концентрацию  $927 \text{ мг/дм}^3$ , а значение  $803 \text{ мг/дм}^3$ , вероятность превышения которого  $- 0,004$ , и что возможно 1 раз в течение 3-х лет.

Важно подчеркнуть, что антропогенная составляющая минерализации воды, на порядок ниже природной составляющей: положение центра распределения концентраций антропогенного происхождения  $9 \text{ мг/дм}^3$  при стандартном отклонении  $50 \text{ мг/дм}^3$  свидетельствует о незначительном антропогенном влиянии (рис. 1Б). Из представленного рис. 1 видно, что плотности вероятностей наблюдаемого и природного распределений величин минерализации воды практически совпадают.

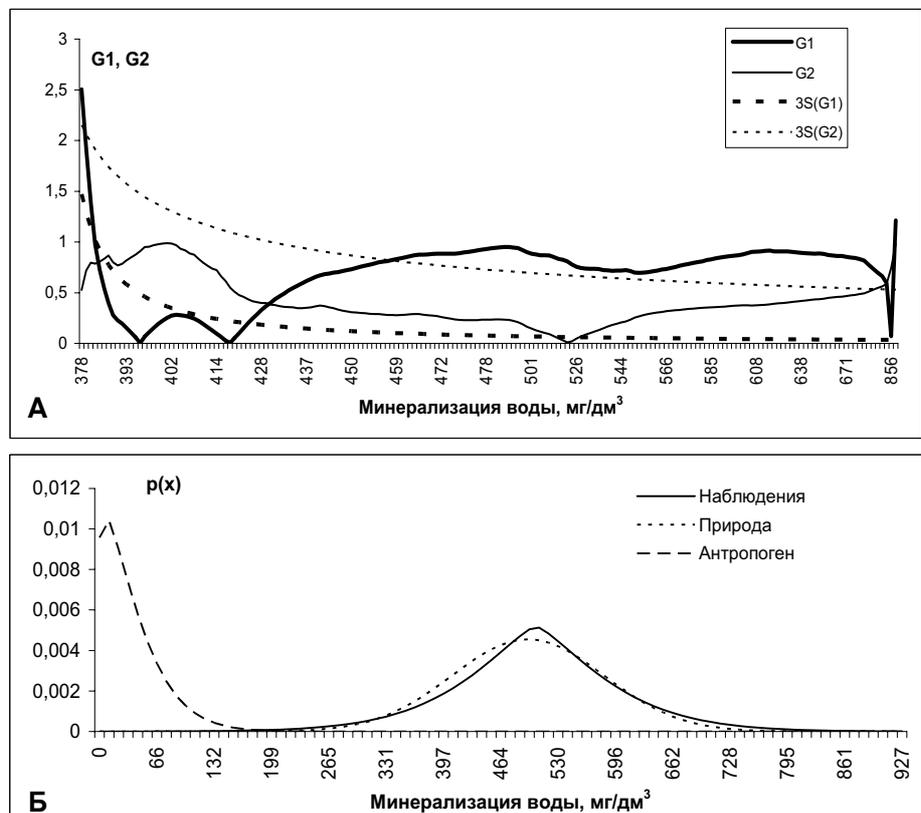
Вероятность фактического состояния воды

$0,996$  позволила отнести ее к “отличному” классу (табл. 1).

Ввиду практически полного совпадения диапазонов фактического и природного распределений по минерализации воды при разработке классификации потребовалось искусственно расширить верхнюю границу диапазона значений исследуемого показателя. Предел расширения фактического диапазона рассчитывали таким образом, чтобы вероятность природного распределения составляла  $0,2$  от искусственно созданного ряда, что соответствовало «очень плохой» воде. В этом случае фактический ряд по минерализации воды р. Южный Буг был расширен от  $927$  до  $1500 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 2 а).

Исходя из результатов расчетов, границей “хорошего” класса будет величина минерализации воды  $982 \text{ мг/дм}^3$  с вероятностью ее превышения, равной  $0,011$  (рис. 2б). Граница “удовлетворительного” класса воды по минерализации будет находиться у значения  $1036 \text{ мг/дм}^3$  и может быть превышена с вероятностью не более  $0,011$  (рис. 2в). В случае увеличения минерализации до  $1071 \text{ мг/дм}^3$ , вода будет относиться к классу “плохой”. При вероятности превышения граничного значения  $1125 \text{ мг/дм}^3$ , равной  $0,013$ , вода будет отнесена в класс “очень плохой” (рис. 2г). Границы классов состояния воды по минерализации для реки Южный Буг представлены в табл. 2.

Рис. 1. А – Несмещённые оценки эксцесса и эксцентриситета  $G_1, G_2$ , рассчитанные по долгосрочным наблюдениям за минерализацией воды ( $S_{G1}, S_{G2}$  – стандартные отклонения несмещённых оценок,  $3S_{G1}, 3S_{G2}$  – доверительные интервалы несмещённых оценок); Б – законы статистических распределений наблюдаемых значений минерализации воды, а также её природной и антропогенной составляющей в воде р. Южный Буг, г. Винница



Таблиця 1

Фактическое и природное состояние качества воды по гидрохимическим компонентам  
в реке Южный Буг в пункте наблюдений Винница

Гидрохимические компоненты		F(x)					Качество воды по классам
		0,2	0,4	0,6	0,8	1	
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	<0,28	0,36	0,44	<b>0,67</b>	2,33	Хорошая
	ФАКТ	0,24	0,43	0,65	0,87	1	
	ФОН	<i>0,59</i>	<i>0,79</i>	<i>0,92</i>	<i>1,00</i>	1	
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	<0,006	0,008	0,010	<b>0,015</b>	0,049	Хорошая
	ФАКТ	0,20	0,45	0,66	0,88	1	
	ФОН	<i>0,49</i>	<i>0,80</i>	<i>0,93</i>	<i>1,00</i>	1	
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	<0,050	0,070	<b>0,090</b>	0,201	0,840	Удовлетворительная
	ФАКТ	0,21	0,49	0,68	0,93	1	
	ФОН	0,70	0,91	0,98	1	1	
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	<0,021	0,031	0,039	<b>0,059</b>	0,172	Хорошая
	ФАКТ	0,20	0,47	0,68	0,89	1	
	ФОН	<i>0,50</i>	<i>0,83</i>	<i>0,95</i>	<i>1,00</i>	1	
БПК <sub>5</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	<2,09	2,96	3,48	<b>4,52</b>	14,6	Хорошая
	ФАКТ	0,20	0,45	0,65	0,84	1	
	ФОН	<i>0,44</i>	<i>0,79</i>	<i>0,92</i>	<i>0,99</i>	1	
O <sub>2</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	<8,91	11,05	11,89	12,74	<b>24,90</b>	Отличная
	ФАКТ	0,20	0,39	0,62	0,82	1	
	ФОН	0,28	0,60	0,86	0,97	1	
Минерализация	мг/дм <sup>3</sup>	<419,4	474,5	518,7	573,9	<b>803,0</b>	Отличная
	ФАКТ	<b>0,22</b>	<b>0,35</b>	<b>0,53</b>	<b>0,84</b>	<b>1</b>	
	ФОН	<i>0,21</i>	<i>0,43</i>	<i>0,63</i>	<i>0,83</i>	<i>1</i>	
Медь	мкг/дм <sup>3</sup>	<2,79	3,71	<b>5,57</b>	11,14	78,00	Удовлетворительная
	ФАКТ	<b>0,17</b>	<b>0,31</b>	<b>0,72</b>	<b>0,92</b>	<b>1</b>	
	ФОН	<i>0,91</i>	<i>0,98</i>	<i>1,00</i>	1	1	
Цинк	мкг/дм <sup>3</sup>	<24,6	<b>35,1</b>	42,1	49,7	295,0	Плохая
	ФАКТ	<b>0,19</b>	<b>0,40</b>	<b>0,60</b>	<b>0,80</b>	<b>1</b>	
	ФОН	<i>0,86</i>	<i>0,99</i>	1	1	1	
Хром 6+	мкг/дм <sup>3</sup>	<7,25	8,29	9,32	11,39	<b>19,33</b>	Отличная
	ФАКТ	<b>0,21</b>	<b>0,31</b>	<b>0,65</b>	<b>0,81</b>	<b>1</b>	
	ФОН	<i>0,55</i>	<i>0,67</i>	<i>0,78</i>	<i>0,92</i>	<i>1</i>	

Примечание: F(x) – граничные значения категорий функции распределения вероятностей; факт – функция распределения вероятностей фактических концентраций; фон – функция распределения вероятностей концентраций природного происхождения, (жирный курсив) – граничные значения категорий природного состояния

Таблиця 2

Граничные концентрации классов состояния воды по общим химическим элементам качества  
в р. Южный Буг, г. Винница

Показатели		Класс				
		Отличный	Хороший	Удовлетворительный	Плохой	Очень плохой
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,67	1,42	1,55	1,61	1,72
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,015	0,041	0,043	0,045	0,046
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,09	0,58	0,61	0,63	0,65
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	0,06	0,14	0,15	0,155	0,159
БПК <sub>5</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	4,5	9,9	11,6	12,3	14,6
O <sub>2</sub>	мг/дм <sup>3</sup>	24,9	12,7	11,9	11,1	8,9
Минерализация	мг/дм <sup>3</sup>	803	982	1035	1071	1125
Медь	мкг/дм <sup>3</sup>	5,6	37,2	39,1	40,4	41,6
Цинк	мкг/дм <sup>3</sup>	35,1	71,2	79,4	82,1	295,0
Хром 6+	мкг/дм <sup>3</sup>	19,3	42,0	44,0	45,3	86,9

Примечание: «отличный» класс соответствует природному состоянию

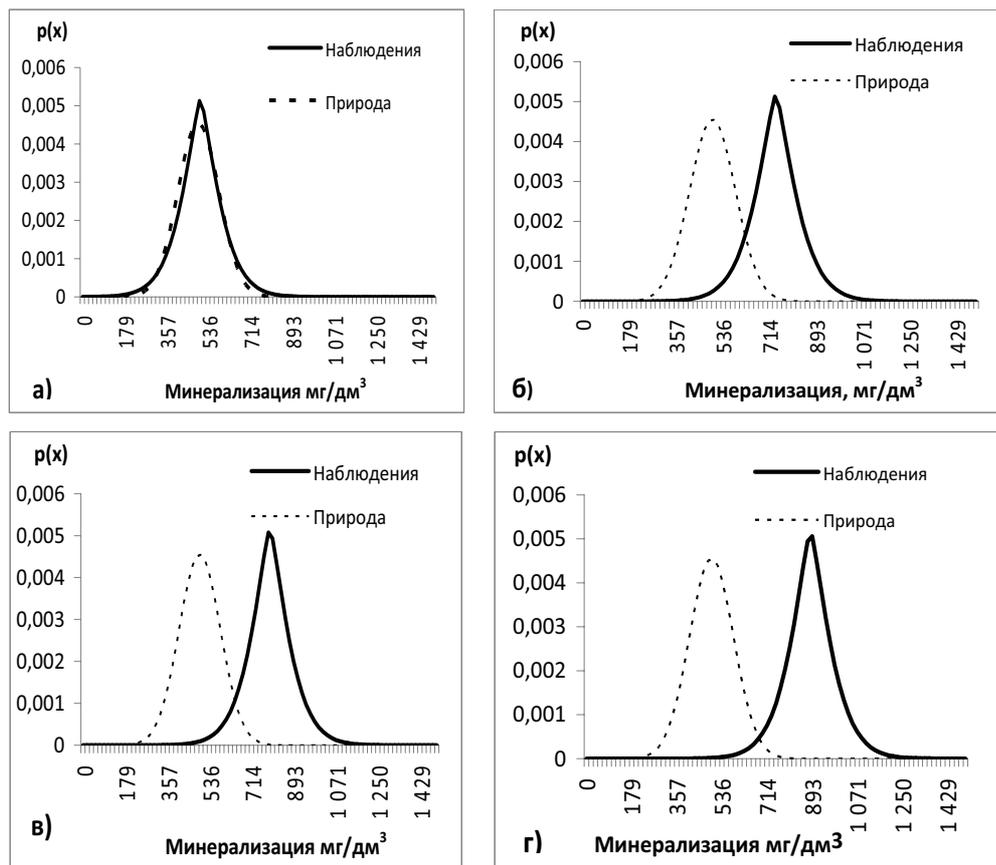


Рис. 2. Законы статистических распределений расширенного ряда наблюдаемых величин по минерализации воды и величин ее природного происхождения для различных классов состояния воды: а) «отличная», б) «хорошая», в) «удовлетворительная», г) «плохая»

*Азот аммонийный  $N-NH_4^+$* . Расчет несмещённых оценок эксцесса и эксцентриситета показал, что верхней границей варьирования природных концентраций азота аммонийного является значение  $0,92 \text{ мг N/дм}^3$  (рис. 3А).

Законы статистических распределения наблюдаемых концентраций  $N-NH_4^+$  и соответствующие законы распределений концентраций минерализации воды существенно отличались (рис. 1Б, 3Б). Несмотря на то, что статистическое распределение фоновых концентраций  $N-NH_4^+$  охватывало значительную часть диапазона распределения фактических концентраций, распределение антропогенных концентраций также занимало существенную часть этого диапазона (рис. 3Б). Вероятность реализации содержания азота аммонийного природного происхождения выше установленного нами граничного значения концентраций, равной  $0,92 \text{ мг N/дм}^3$ , составляла  $0,0007$ . По аналогии с минерализацией граничное значение концентраций природного происхождения принималось по более высокой вероятности превышения, а именно  $0,003$ , что соответство-

вало концентрации  $0,83 \text{ мг N/дм}^3$ . При этом в табл. 1, граничным значением «отличного» качества воды определена величина не  $0,83 \text{ мг N/дм}^3$ , а  $0,66 \text{ мг N/дм}^3$ , ввиду того, что процедуры выделения классов состояния воды по азоту аммонийному и по минерализации имели некоторые различия. В отличие от минерализации для азота аммонийного не потребовалось искусственно расширения диапазона имеющихся концентраций, и оценка граничных значений классов была выполнена в пределах наблюдаемой вариабельности значений  $0-2,33 \text{ мг N/дм}^3$  (табл. 1). «Отличный» класс воды по  $N-NH_4^+$  возможен при условии совпадения центров распределений наблюдаемых и природных концентраций, т.е. в случае отсутствия влияния антропогенного фактора. Но даже тогда об «отличном» состоянии воды можно будет говорить с достоверностью не более  $-0,915$ , что обусловлено островершинной формой наблюдаемого распределения (рис. 3Б). Границы всех классов состояния воды по  $N-NH_4^+$  для реки Южный Буг представлены в табл. 2.

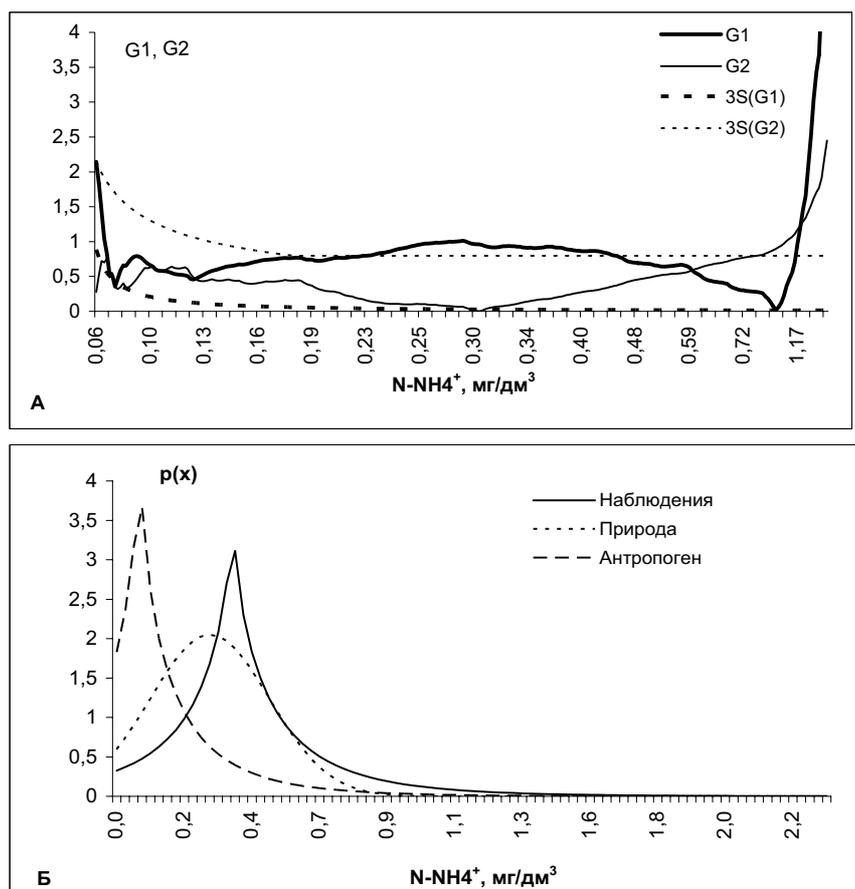


Рис. 3. А – Несмещённые оценки эксцесса и эксцентриситета  $G_1, G_2$  по долгосрочным наблюдениям за азотом аммонийным ( $S_{G1}, S_{G2}$  – стандартные отклонения несмещённых оценок,  $3S_{G1}, 3S_{G2}$  – доверительные интервалы несмещённых оценок); Б – законы статистических распределений наблюдаемых концентраций  $N-NH_4^+$ , а также их природной и антропогенной составляющей в воде р. Южный Буг, г. Винница

**Цинк.** Наиболее проблематичными при стохастическом анализе оказались временные ряды фактических концентраций тяжелых металлов, частота наблюдений за которыми неравномерна и колеблется от одного до десяти измерений в год. Разработка классификации выполнялась нами на примере цинка. Содержание указанного металла изменялось в широком диапазоне, достигнув максимальной величины  $295 \text{ мкг/дм}^3$ . Среднее значение концентраций цинка составило  $37,8 \text{ мкг/дм}^3$ , стандартное отклонение –  $45,1 \text{ мкг/дм}^3$ , эксцесс –  $12,4$ , эксцентриситет –  $3$ , что свидетельствует о существенном отклонении фактического распределения концентраций от распределения Гаусса. По несмещённым оценкам эксцесса и эксцентриситета была определена верхняя граница естественных концентраций цинка, близкая к  $35,1 \text{ мкг/дм}^3$  (рис. 4А). При этом антропогенное поступление цинка было соизмеримо с природным распределением (рис. 4Б). Вероятность реализации естественного распределения концентраций цинка относительно фактического распределения составляла  $0,4$ . Граничным значением для «отличного» состояния по цинку является величина  $35,1 \text{ мкг/дм}^3$ . Соответственно, лимитирующим

значением для «хорошего» состояния является величина  $71,2 \text{ мкг/дм}^3$ , для класса «удовлетворительного» состояния –  $79,4 \text{ мкг/дм}^3$ , «плохого» –  $82,1 \text{ мкг/дм}^3$ . Если концентрации цинка превысят значение  $82,1 \text{ мкг/дм}^3$ , то вода будет отнесена к классу «очень плохой» (табл. 1). Границы всех классов состояния воды по цинку в р. Южный Буг представлены в табл. 2.

Аналогичным образом была рассчитана фоновая концентрация и границы классов состояния воды для химических элементов качества в р. Тиса, в пунктах г. Рахов и г. Тячев, а также р. Латорица, г. Мукачево. На основании полученных классификаций выполнена оценка текущего состояния воды по химическим показателям качества в реках Южный Буг, Латорица и Тиса (табл. 3).

Как видно из табл. 3, состояние воды по отдельным химическим компонентам качества в исследованных водных объектах существенно различалось. Исключение составляли растворённый кислород и минерализации воды, по которым все исследованные реки относились к «отличному» или «хорошему» классам. В р. Южный Буг «плохое» состояние воды наблюдалось по цинку. В р. Латорица «плохое» состояние во-

Классы текущего состояния воды по химическим элементам качества на отдельных участках рек Южный Буг, Латорица, Тиса

Река, пункт / Компонент	Южный Буг, г. Винница	Латорица, г. Мукачево	Тиса, г. Рахов	Тиса, г. Тячев
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Хороший	Удовлетворительный	Хороший	Хороший
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Хороший	Хороший	Плохой	Плохой
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Удовлетворительный	Плохой	Удовлетворительный	Плохой
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Хороший	Удовлетворительный	Плохой	Удовлетворительный
БПК <sub>5</sub>	Хороший	Отличный	Очень плохой	Хороший
O <sub>2</sub>	Отличный	Отличный	Отличный	Отличный
Минерализация	Отличный	Хороший	Отличный	Отличный
Медь	Удовлетворительный	Хороший	Отличный	Хороший
Цинк	Плохой	Плохой	Удовлетворительный	Отличный
Хром	Отличный	Хороший	Хороший	Хороший

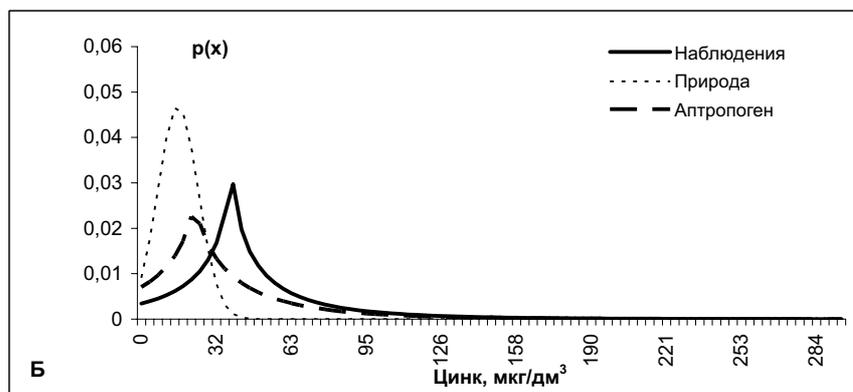
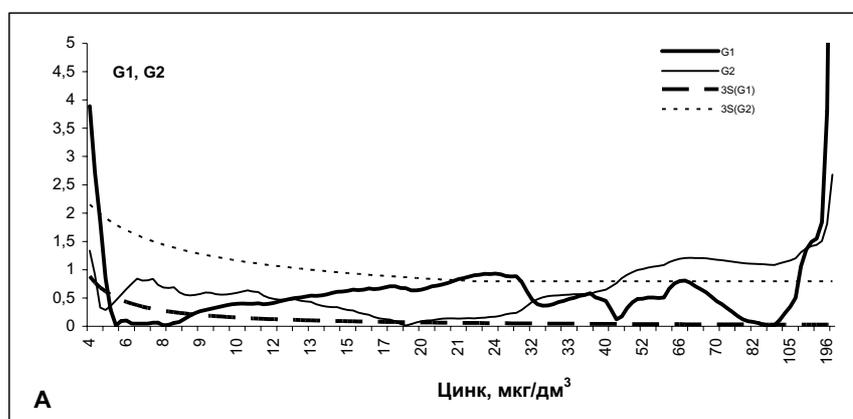


Рис. 4. А – Несмещённые оценки эксцесса и эксцентриситета  $G_1, G_2$  по долгосрочным наблюдениям за содержанием цинка ( $S_{G1}, S_{G2}$  – стандартные отклонения несмещённых оценок,  $3S_{G1}, 3S_{G2}$  – доверительные интервалы несмещённых оценок); Б – законы статистических распределений наблюдаемых концентраций цинка, а также их природной и антропогенной составляющей в воде р. Южный Буг, г. Винница

ды отмечено по цинку и азоту нитратному. По другим формам азота, а также фосфору минеральному здесь также наблюдалось отклонение от «хорошего» состояния до «удовлетворительного» класса. В р. Тиса (г. Рахов) вода имела «плохое» состояние по фосфору минеральному и азоту нитритному. Это, по всей вероятности, свидетельствует о поступлении в реку недостаточно очищенных муниципальных сточных вод. В другом пункте, расположенном на р. Тиса (г.

Тячеве) также видна проблема с загрязнением воды соединениями азота. Здесь «плохой» класс наблюдался для азота нитритного и нитратного.

Принимая во внимание тот факт, что общая оценка состояния проводится по наихудшему классу, можно констатировать, что состояние изученных объектов по химическим элементам качества является «плохим». Подобная ситуация требует разработки мер по восстановлению природного состояния, оцениваемого не мень-

ше, чем «хороший» класс. Разработка таких мер проводится на основании комплексной оценки экологического состояния объекта по биологическим, химическим и гидроморфологическим показателям.

### Выводы

Предложен метод определения референтных (фоновых) концентраций общих химических и физико-химических элементов качества воды, основанный на теории случайных процессов.

Описан алгоритм для разработки классификации состояния воды по общим химическим и физико-химическим элементам качества на основе стандартных наблюдений государственной сети мониторинга.

Получены оценки текущего состояния рек Южный Буг, г. Винница, Латорица, г. Мукачево, Тиса, г. Рахов и г. Тячев, которые свидетельствуют о необходимости проведения мероприятий по восстановлению природных условий. Экологическое состояние воды по комплексу химических компонентов в пунктах наблюдений: Винница, Мукачево, Рахив, Тячев, с вероятностью 0,28-0,34 “плохое” или “очень плохое” с вероятностью 0,64-0,69.

\* \*

1. *Баканов А.И.* О некоторых методологических вопросах применения системного подхода для изучения структур водных экосистем / А.И. Баканов // Биол. внутр. вод. – 2000. – № 2. – С. 5-18.
2. *Верниченко А.А.* Классификация поверхностных вод, основывающаяся на оценке их качественного состояния / А.А. Верниченко // Комплексные оценки качества поверхностных вод. – Л., 1984, – С. 14-24.
3. *Волков В.И.* Стандарты качества вод в США / В.И. Волков // Право и охрана природы. – М., 1979. – С. 127-139.
4. *Гурман А.Х.* Стандарты качества воды / А.Х. Гурман // Мониторинг состояния окружающей природной среды. – Л., 1977. – С. 203-215.
5. *Драчев С.М.* Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками / С.М. Драчев. – М., Л.: Наука, 1964. – 274 с.
6. *Зинченко Т.Д.* Методологический подход к оценке экологического состояния речных систем по гидрохимическим и гидробиологическим показателям / Т.Д. Зинченко, Л.А. Выхристюк, В.К. Шитиков // Изв. СамНЦ РАН. – 2000. – Т. 2. – № 2. – С. 233-243.
7. *Израэль Ю.А.* Об экологическом состоянии поверхностных вод СССР и критериях экологического нормирования / Ю.А. Израэль, В.А. Абакумов // Экологические модификации и критерии экологического нормирования. – Л.: Гидрометеоздат, 1991. С. 7-18.
8. *Кимстач В.А.* Классификация качества поверхностных вод в странах Европейского экономического сообщества / В.А. Кимстач. – СПб.: Гидрометеоздат, 1993. – 48 с.
9. Концепція екологічного нормування. – К.: Мінекобезпеки України, 1997. – 75с.
10. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / [В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксіюк, А.В. [та ін.]]. – К.: Символ – Т, 1998. – 28 с.
11. Safe Drinking Water Act Amendments, Public law of USA // Environmental Protection Agency Office of Ground Water and Drinking Water August (PL 104-182). – Aug. 6, 1996.
12. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy // Official Journal of the European Communities. – 2000. – L 327. – 72 p. (Директива ЄС встановлює основи для діяльності Співтовариства в сфері водної політики).
13. *Сніжко С.І.* Оцінка та прогнозування якості природних вод / С.І. Сніжко. – К.: Ніка-Центр, 2001. – 264 с.
14. Методические указания по обоснованию гигиенических нормативов химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования МУ 2.1.5.720-98. – М.: 1998. – 84 с.
15. River and lakes – Typology, reference conditions and classification systems. – *Guidance document n.o. 10.* – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003.- ISBN 92-894-5614-0, ISSN 1725-1087 Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 as regards priority substances in the field of water policy (Директива ЄС щодо забруднення пріоритетними речовинами).
16. *Осадчий В.И., Ковальчук Л.А.* Теоретические основы вероятностно-статистического разделения величины показателей химического состава водных объектов на природную и антропогенную составляющие // Доп. Національної академії наук України, 2013. – № 4. – С. 97-103.
17. *Мушик Э., Мюллер П.* Методы принятия технических решений (перевод с немецкого). – М.: Мир, 1990, 206 с.
18. Оценка погрешностей методов гидробиологических и ихтиологических исследований // Тр. Института биологии внутренних водоёмов АН СССР (г. Рыбинск), 1982, выпуск 49(52), 166 с.
19. *Колмогоров А.Н.* Основные понятия теории вероятностей. – М.: Наука, 1974. – 120 с.
20. *Яноши Л.* Теория и практика обработки результатов измерений (перевод с английского). – М.: Мир, 1968. – 462 с.
21. *Казакевич Д.И.* Основы теории случайных функций и её применение в гидрометеорологии. – Л.: Гидрометеоздат, 1977. – 320 с.
22. *Новицкий П.В., Зограф И.А.* Оценка погрешностей результатов измерений. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
23. *Львовский Е.Н.* Статистические методы построения эмпирических формул. – М.: Высш. Шк., 1988. – 239 с.
24. *Большаков В.Д.* Теория ошибок наблюдений. – М.: Недра, 1983. – 223 с.

25. *Гельман В.Я.* Решение математических задач средствами Excel: Практикум. – М.: СПб, Питер, 2003. – 240 с. ISBN 5-94723-315-0.
26. *Ильина В. А., Силаев П. К.* Численные методы для физиков-теоретиков. I. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003, – 132 с.

*Український гідрометеорологічний інститут, Київ*

**В.І. Осадчий, Л.А. Ковальчук, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець**

**Застосування стохастичного підходу для визначення класів стану природних вод за хімічними елементами якості**

*Розроблено методику стохастичного оцінювання екологічного стану водних об'єктів щодо їх природного стану на основі фізико-хімічних показників стандартних моніторингових спостережень. Чисельні процедури для різних класів речовин реалізовано на прикладі р. Південний Буг, м. Вінниця. Верифікацію методики виконано за результатами вимірювань на річках Південний Буг, Латориця, Тиса.*

**Ключові слова:** стохастичне оцінювання, екологічний стан, стандартний моніторинг, комплекс хімічних компонент.

**V.I. Osadchiy, L.A. Kovalchuk, N.N. Osadcha, U.B. Nabyvanets**

**Application of stochastic approach for identification of natural water classes on chemical quality elements**

*Method of stochastic assessment of water objects ecological state regarding their natural state is developed based on physico-chemical parameters of standard monitoring. Numerical procedures for the different classes of substances were realized taking river Yuzhnyi Bug (Vinnitsa) as an example. Verification of the method has been performed on measurements results for the rivers Yuzhnyi Bug, Latoritsa, Tisza. It is found that ecological state of the water regarding complex of chemical components at monitoring sites Vinnitsa, Mukachevo, Rakhiv, Tyatchiv is the most probably "poor" or "bad".*

**Keywords:** stochastic assessment, ecological state, routine monitoring, complex of chemical components.

УДК 504.4.054:556.114(282.247.32)

**П.М. Линник, В.А. Жежеря, Т.П. Жежеря, Я.С. Иванечко, І.І. Ігнатенко**

## **ГІДРОХІМІЧНИЙ РЕЖИМ ОЗЕР СИСТЕМИ ОПЕЧЕНЬ (м. КИЇВ)**

Узагальнено та обговорено результати досліджень деяких складових гідрохімічного режиму озер системи Опечень, зокрема стану їхнього кисневого режиму, вмісту та просторово-часового розподілу біогенних елементів і розчинених органічних речовин. Наведено результати досліджень розчинених органічних речовин та співвідношення легко- і важкоокиснюваних сполук, а також їхніх окремих груп (гумусових речовин, вуглеводів і білковоподібних речовин).

**Ключові слова:** розчинений кисень, біогенні елементи, розчинені органічні речовини, забруднення, озера системи Опечень.

### **Вступ**

Яружно-балковий тип рельєфу правобережжя Києва зумовив можливість існування сучасних малих водойм, приурочених, головним чином, до ложа колишніх річкових або струмкових долин. Більшість із них – озера й ставки, що утворилися внаслідок природного чи штучного загачування струмкових долин. Деяка частина водойм і зараз зберегла природну проточність, інколи ланцюжки таких ставків чи озер з'єднані струмками.

Система озер Опечень – типовий приклад такого сполучення. Необхідно зазначити, що мала водопроникність ґрунтів на водозбірних площах, а також значні похили їхніх територій посилюють залежність водойм від якості вод поверхневого стоку, який на урбанізованих територіях виступає деструктивним чинником. Тривале антропогенне навантаження на озера системи Опечень призвело до значного погіршення їхнього екологічного стану загалом і гідрохімічного режи-