

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

Факультет гідрометеорології і екології

Кафедра екології та охорони довкілля

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

ПРОСТОРОВО-ЧАСОВІ ЗМІНИ ВОД Р. ДУНАЙ (В МЕЖАХ ОДЕСЬКОЇ ОБЛАСТІ)

SPATIAL AND TEMPORAL CHANGES IN THE WATERS OF THE DANUBE RIVER (WITHIN THE ODESA OBLAST)

Виконав: студент 2 курсу заочної форми навчання
спеціальності 101 «Екологія»

Освітньо-професійна програма Екологія та охорона
навколишнього середовища

Шиша Євген Олександрович

(прізвище, ім'я, по-батькові здобувача)

Керівник к.геогр.н., доцент Романчук М. Є.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент к.геогр.н., доцент Катинська І.В.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри
екології та охорони довкілля

№ 4 від 22. 11. 2024 р.

Завідувачка кафедри

Ангеліна ЧУГАЙ

(підпис)

(прізвище, ім'я)

Захищено на засіданні ЕК № 1

протокол № __ від ____ . ____ . 2024 р.

Оцінка _____ / _____ / _____

(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК

(підпис)

Микола СЕРБОВ

(прізвище, ім'я)

Одеса 2024

АНОТАЦІЯ

Шиша Є.О. Просторово-часові зміни вод р. Дунай (в межах Одеської області)

Актуальність теми. Річка Дунай являється основним джерелом водозабезпечення південно-західної частини Одеської області. Вода річки використовується в різних галузях господарства: є об'єктом питного водопостачання міст Ізмаїл, Кілія, Вилкове; використовується для любительської риболовлі та промислового лову риби; для іригаційних цілей та ін. Також Дунай – це транскордонна річка, яка протікає через 10 держав і може принести на територію України забруднюючі речовини зі своїми водами. Тому актуальним являється оцінка сучасного стану якості вод Дунаю за достатньо тривалий час (2016-2022 рр.) та характер її змін у просторі.

Метою роботи є оцінка якості вод р.Дунай і визначення особливостей її просторових (від м.Рені до м.Вилкове) та часових (за період 2016-2022 рр.) змін.

Об'єктом дослідження являються води р.Дунай в межах двох пунктів спостереження: м.Рені та м.Вилкове.

Предметом дослідження є визначення особливостей змін якості вод р.Дунай в двох пунктах (м.Рені та м.Вилкове) за період 2016 -2022 рр.

Методи дослідження – Основними являються статистичний, аналітичний, графічний. Аналіз змін якості вод р.Дунай проводився за рибогосподарськими нормативами, оскільки вони є найбільш жорсткими. Використовувався метод зіставлення фактичних показників якості вод з їх нормативними значеннями. Для комплексної оцінки якості вод р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове був застосований індекс забруднення води (ІЗВ) та модифікований індекс забруднення води (ІЗВмод).

Результати досліджень. Визначено, що вода р.Дунай в межах обох створів гідрокарбонатно-кальцієва. За мінералізацією вона прісна гіпогалинна. Концентрації розчиненого кисню, температура води зростають у часі як в Рені, так і в м.Вилкове. Концентрації завислих речовин на протязі всього періоду були вищими в нижньому створі, хоча і зменшувались у часі. Всі форми азоту стрімко зростали в останні два роки в межах обох пунктів, як і концентрації фосфатів. Переважає нітратна форма азоту: 87,4% та 88,1% від загальної кількості азоту відповідно в Рені та Вилкове. З речовин токсичної дії середньорічні концентрації цинку, заліза загального, нафтопродуктів та фенолів зростають у часі в межах обох створів. Концентрації міді, хрому та марганцю - зменшуються. Показники ІЗВ збільшуються у часі. Вода в верхньому і нижньому пунктах спостереження відповідає II класу якості і характеризується як «чиста». За ІЗВмод якість вод Дунаю гірша в м.Вилкове практично на протязі всього періоду. У 2016, 2018-2019 рр. вода в обох створах належала до IV класу якості, тобто - «забруднена». В інші роки характеризувалась як «помірно забруднена» і відносилась до III класу якості. В цілому, за ІЗВмод якість вод річки Дунай покращувалась у часі.

Наукова новизна – полягає в визначенні особливостей сучасних змін якості вод Дунаю за органолептичними, санітарно-токсикологічними показниками, речовинами токсичної дії в межах Одеської області (від м.Рені до м.Вилкове).

Теоретичне та практичне значення. Отримані результати роботи можуть бути використані у відповідних органах місцевого самоврядування для прийняття рішень щодо покращення стану вод р.Дунай.

Структура та обсяг роботи. Складається з переліку умовних позначень, вступу, 8 основних розділів, висновків, переліку посилань. Обсяг роботи складає 82 с., в т.ч. 52рис., 10 табл., 29 літературних джерел.

Ключові слова: рибогосподарські нормативи, часові зміни параметрів, гранично-допустима концентрація

ANNOTATION

Shysha E.O. Spatial and temporal changes in the waters of the Danube river (within the Odesa oblast)

Relevance of the topic. The Danube River is the main source of water supply in the southwestern part of Odesa Region. The water of the river is used in various branches of the economy: it is the object of drinking water supply for the towns of Izmail, Kilia, and Vylkove; used for recreational fishing and commercial fishing; for irrigation purposes, etc. Also, the Danube is a transboundary river that flows through 10 states and can bring pollutants with its waters to the territory of Ukraine. Therefore, it is important to assess the current state of Danube water quality over a sufficiently long period of time (2016-2022) and the nature of its changes in space.

The purpose of the work is to assess the water quality of the Danube River and determine the characteristics of its spatial (from the city of Reni to the city of Vylkove) and temporal (for the period 2016-2022) changes.

The object of the research is the waters of the Danube River within the limits of two observation points: the city of Reni and the city of Vylkove.

The subject of the study is to determine the characteristics of changes in the quality of the Danube River water in two points (Reni and Vylkove) for the period 2016-2022.

Research methods - the main ones are statistical, analytical, graphic. The analysis of changes in the quality of the waters of the Danube River was carried out according to the fisheries standards, since they are the most stringent. The method of comparing the actual indicators of water quality with their normative values was used. The water pollution index (WPI) and the modified water pollution index (WPI) were used to comprehensively assess the water quality of the Danube River - Reni and the Danube River - Vylkove.

Research results. It was determined that the water of the Danube River within the boundaries of both bodies is hydrocarbonate-calcium. According to mineralization, it is fresh hypohaline. Dissolved oxygen concentrations and water temperature increase over time both in Reni and in Vylkove. Concentrations of suspended solids throughout the period were higher in the lower part, although they decreased over time. All forms of nitrogen have increased rapidly in the last two years within both points, as have phosphate concentrations. The nitrate form of nitrogen predominates: 87.4% and 88.1% of the total amount of nitrogen, respectively, in Reni and Vylkovo. Of the toxic substances, the average annual concentrations of zinc, total iron, petroleum products, and phenols increase over time within both sites. Concentrations of copper, chromium and manganese are decreasing. Indicators of IZV increase over time.

The water in the upper and lower observation points corresponds to the II quality class and is characterized as "clean". According to IZVmod, the quality of the Danube waters is worse in the city of Vylkove practically throughout the entire period. In 2016, 2018-2019 the water in both bodies belonged to the IV quality class, i.e. "contaminated". In other years, it was characterized as "moderately polluted" and belonged to the III quality class. In general, under IZVmod, the water quality of the Danube River improved over time.

The scientific novelty consists in the identified features of modern changes in the quality of Danube waters in terms of organoleptic, sanitary and toxicological indicators, substances of toxic action within the Odesa region (from the city of Reni to the city of Vylkovo).

Theoretical and practical significance. The obtained work results can be used in the relevant local self-government bodies to make decisions regarding the improvement of the state of the waters of the Danube River.

Structure and scope of work. It consists of a list of conventional designations, an introduction, 8 main sections, conclusions, and a list of references. The volume of the work is 82 pp., incl. 52 figures, 10 tables, 29 literary sources.

Keywords: fishery standards, temporal changes in parameters, maximum permissible concentrations

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
І ФІЗИКО-ГЕОГРАФІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БАСЕЙНУ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	8
1.1 Особливості клімату в басейні нижнього Дунаю.....	8
1.2 Рельєф, геологія та ґрунти.....	9
1.3 Гідрогеологія.....	10
1.4 Рослинність.....	10
1.5 Тваринний світ.....	11
2 ВОДОКОРИСТУВАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ В ГИРЛОВІЙ ЧАСТИНІ ДУНАЮ.....	12
3 ПОНЯТТЯ ТЕРМІНУ «КОЕФІЦІЄНТ КОРЕЛЯЦІЇ» ТА ПЕРЕВІРКА КОРЕЛЯЦІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ.....	19
4 ХАРАКТЕРИСТИКА МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВОДИ ТА ГОЛОВНИХ ІОНІВ.....	21
5 КИСНЕВОВМІСНІ ТА ІНШІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ВОД Р.ДУНАЙ.....	34
6 ХАРАКТЕРИСТИКА ЗМІН У ЧАСІ ПОКАЗНИКІВ АЗОТУ ТА ФОСФОРУ.....	46
7 ПРОСТОРОВО-ЧАСОВІ ЗМІНИ СПЕЦИФІЧНИХ РЕЧОВИН ТОКСИЧНОЇ ДІЇ.....	57
8 ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОД ГИРЛОВОЇ ЧАСТИНИ РІЧКИ ДУНАЙ ЗА ІНДЕКСОМ ЗАБРУДНЕННЯ ВОДИ (ІЗВ).....	69
8.1 Розрахунок індексу забруднення води (ІЗВ).....	70
8.2 Розрахунок модифікованого індексу забруднення води (ІЗВмод).....	72
ВИСНОВКИ.....	75
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	79

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВП «Причорноморський ЦВРГ» - Відокремлений підрозділ
«Причорноморський центр водних ресурсів та ґрунтів»

WWF - World Wildlife Fund (Всесвітній фонд дикої природи)

РБР - Район басейну річки

ГДКрг. – гранично-допустима концентрація об'єктів
рибогосподарського використання

БСК₅ – біохімічне споживання кисню за 5 діб

pH – водневий показник

СПАР – синтетичні поверхнево-активні речовини

НП – нафтопродукти

ІЗВ – індекс забруднення води

ІЗВмод – модифікований індекс забруднення води

С_i – концентрація *i*-ї речовини

ВСТУП

«Гирлова область Української частини Дунаю складається з Кілійської дельти та ділянки узмор'я Дунаю. Порівняно з усією протяжністю річки Українська ділянка становить 1/20 її частини. На Кілійський рукав припадає 62,5% водного стоку Дунаю та залежно від водності року ця величина змінюється від 52,1 до 66,4%» (Алмазов, 1961) [1].

«Формування гідрохімічних умов Кілійської дельти Дунаю визначається всіма процесами, що протікають, як у воді річки на всьому її протязі, так і на її водозбірній площі. Основними факторами є динаміка водного стоку, метеорологічні умови, особливо кількість і якість атмосферних опадів, життєдіяльність водних організмів.

Важливе значення, що визначає антропогенний вплив, має розвиток у басейні Дунаю промисловості, сільського та комунального господарства, що створюють значну кількість стоків, скидання яких відбувається в річку» [1].

Багато вчених займались проблемами зміни якості вод басейну нижнього Дунаю, куди входить територія Одеської області. Були розглянуті проблеми вмісту біогенних елементів, речовин токсичної дії, розчиненого кисню та ін.

Але ці дані на даному етапі являються застарілими. Тому питання просторово-часових змін параметрів, які визначають якість вод р.Дунай за період 2016-2022 роки, являються актуальними для вирішення сучасних народногосподарських задач. В кваліфікаційній роботі магістра надається порівняння якості вод р.Дунай в пункті м.Рені і в пункті м.Вилкове. Обидва створи спостереження знаходяться в межах Ізмаїльського району Одеської області, але, місто Рені розташоване на кордоні з Румунією (і може опосередковано слугувати показником якості вод, що заходять на нашу територію), а місто Вилкове - в крайовій точці гирлової частині річки. По порівнянню компонентів якості вод можна судити, збільшуються або зменшуються забруднення в межах нижньої частини басейну (в межах

Одеської області). Всі параметри якості вод були порівняні з рибогосподарськими нормативами, оскільки даний об'єкт використовується як об'єкт промислового лову риби, а в гирловій частині ще й знаходиться Дунайський біосферний заповідник.

Дельта Дунаю є справжньою оазою живої природи, вона внесена згідно Рамсарської конвенції у перелік ветландів міжнародного значення. До того ж, дельта Дунаю була занесена Всесвітнім фондом природи (WWF) у список 200 найбільш цінних та тих, що знаходяться під загрозою знищення, екорегіонів світу (WWF Глобал 200).

Дані моніторингу за якістю вод р.Дунай надані Державним агентством водних ресурсів України та Лабораторією моніторингу вод та ґрунтів ВП «Причорноморський ЦВРГ».

I ФІЗИКО-ГЕОГРАФІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА БАСЕЙНУ ДОСЛІДЖЕННЯ

«Район басейну річки (РБР) Дунай на території України складається із трьох суббасейнів, які відрізняються між собою рельєфом, геологічними породами, ґрунтовим покривом і т.д. Річка Дунай - друга за довжиною і площею басейну річка Європи, має довжину – 2860 км, на території Одеської області – 174 км і є головною водною артерією на півдні України для забезпечення водою населення та галузей економіки (зрошення, питні потреби, промисловість, судноплавство та інше)» [2]. «Район суббасейну Нижнього Дунаю є цілісним, складається з басейну річки Дунай у межах України, перехідних вод та прибережних вод. Загальна площа суббасейну Нижнього Дунаю становить 6363 км². Межа суббасейну Нижнього Дунаю проходить по лінії державного кордону з Румунією, Республікою Молдова та через населені пункти по лінії вододілу (наказ Міністерства екології та природних ресурсів України від 03.03.2017 № 103)» [3].

1.1 Особливості клімату в басейні нижнього Дунаю

«Район дослідження знаходиться в помірних широтах та характеризується помірним кліматом. Територія нижнього Дунаю розташовується в степовій атлантико-континентальній області. Для неї характерно, що річна сума атмосферних опадів коливається від 370 до 520 мм, проте в середньому становить 500 мм. Найбільша кількість атмосферних опадів спостерігається в теплий період року (квітень-жовтень) – 60-70%, що приблизно становить 275-325 мм. У холодний період року (листопад-березень) сума атмосферних опадів рідко перевищує 30-40% річної норми. В ці місяці випадає до 200 мм. Річна тривалість снігового покриву інколи може перевищувати 40-50 діб. Розподіл температури повітря РБР Дунай

неодноманітний. Середня багаторічна температура повітря суббасейну нижнього Дунаю є найбільшою по басейну – близько 10,5°C» [2].

1.2 Рельєф, геологія та ґрунти

«На території досліджуваного басейну виділяється Причорноморська низовина, поверхня якої має абсолютні висоти 150 – 130 м. Низовина поступово знижується до Чорного моря. На даній території зустрічаються форми рельєфу різного генезису – акумулятивні, ерозійні, денудаційні, просадочні, штучні.

У геологічній будові нижньої частини басейну Дунаю спостерігаються докембрійські, палеозойські, мезозойські та кайнозойські відкладення. У розрізі залягають дрібні та середньозернисті вапневі піски. Неогенова система розповсюджена всюди та представлена міоценовими та пліоценовими відкладеннями. Верхньопліоценові алювіальні відкладення терас розвиті у південній частині басейну, та представлені різними за складом пісками з прошарками глини та включеннями гравію та гальки. Залягають вони на глибинах від 1 м до 25 м. Делювіальні утворення майже повсюди розповсюдженні на схилах долин річок, балок, ярів та водосховищ. Представлені вони піщано-глиняними породами, супесями та суглинками, вапняками. Потужність коливається від 0,5 до 15 м» [2].

«Ґрунтовий фон у регіоні складають чорноземи звичайні та чорноземи південні, в межах Придунайської терасової рівнини та на південному-заході вододільної рівнини – виключно міцелярно-карбонатні. Чорноземи сформувались в умовах типчаково-ковилової та полинно-типчаково-ковилової рослинності в поєднанні з деякими одно- та дворічними травами. Чорноземи регіону відрізняються високою біологічною активністю, що сприяє мінералізації органічних речовин. По гранулометричному складу чорноземи звичайні важкосуглинисті, до півдня склад дещо полегшується, і в

межах терасової рівнини домінують середньосуглинисті різновиди чорноземів південних» [2].

1.3 Гідрогеологія

«Територія суббасейну є частиною Причорноморського артезіанського басейну та характеризується досить складними гідрогеологічними умовами. Підземні води спостерігаються майже у всіх відкладеннях. Ґрунтові води знаходяться в четвертинних і неогенових породах і характеризуються різноманітною глибиною залягання, способами і доступністю видобутку, розповсюдженням та якістю. Направленість руху в четвертинних і неогенових відкладах (ґрунтові води) в природних умовах співпадають переважно з нахилом земної поверхні, область живлення співпадає з областю розповсюдження, розвантаження проходить в долинах. В регіоні спостерігається дев'ять водоносних горизонтів. У межах басейну зазвичай глибина до водоносних шарів складає 20 – 30 м. Мінералізація підземних вод від 5 до 3 г/л, що значно перевищує нормативну. За хімічним складом переважають – гідрокарбонати, хлоридні, хлоридносульфатні, сульфатні, натрієві» [2].

1.4 Рослинність

«Рослинний покрив району переважно степовий. За сучасним геоботанічним районуванням території входять до Дунай-Дністровського геоботанічного округу з типчаково-ковиловими і полинно-типчаково-ковиловими степами у комплексі з галофітними угрупованнями та солонцюватими луками. Окремо виділяється Дунайський геоботанічний плавнево-дельтовий район з осоково-очеретяними заростями – плавнями. В долинах річок і в заплаві р. Дунай мають розвиток заплавні луки. Низовина Дунаю зайнята плавнями, які наведені комплексом водної і прибережної

рослинності за участю високотрав'я (тростник, очерет, рогоза), трав'яних боліт і заплавних лісів з верби білої. Для південно-степової підзони характерно переважання в травостої типчаково-ковильних асоціацій і зменшення долі степового різнотрав'я. На узбережжі Чорного моря в травостої домінують типчак, житняк гребенчатий, ковила колосовидна, полин. Багато з рослин занесено в Червону книгу України (водяний горіх, астрагал, зозулинці, ковила та ін.)» [2].

1.5 Тваринний світ

«По кількості видів фауни дельта Дунаю є чи не найбагатшим місцем у сучасній Європі. Тваринний світ суббасейну представлений степовими, лісостеповими та інтразональними видами, серед яких поширені птахи, ссавці, плазуни, риби. В межах району виділені два зоогеографічні округи – Дунайсько-Дністровський і Причорноморський і одна зоогеографічна ділянка – Нижньодунайська дельтова інтразональна ділянка. Вся територія басейну відноситься до Чорноморсько-Азовської степової провінції, в межах якої виділяють два зоогеографічні округи. У Дунай-Дністровському зоогеографічному окрузі основний фауністичний комплекс степовий, а в агроценозах – лісовий. Тут багато птахів, серед яких лунь польовий, дрохва, авдотка, фазан, сіра куріпка. У складі ссавців – дикий кролик, хом'як, сліпиш білозубий, тхір степовий (світлий). Надзвичайно багатий тваринний світ нижнього Дунаю, який утворює Нижньодунайську дельтову інтразональну ділянку. Кілька десятків видів фауни занесені до Червоної книги світу і Червоної книги України і підлягають охороні» [2].

2 ВОДОКОРИСТУВАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ В ГИРЛОВІЙ ЧАСТИНІ ДУНАЮ

Басейн нижнього Дунаю, як і взагалі південь України, в тому числі і Одеська область, відноситься до зони недостатнього зволоження, де річна норма опадів нижча за випаровування.

На круговій діаграмі, представленої на рис. 2.1, показано, скільки використовується вод р.Дунай на різні галузі господарства в межах басейну дослідження за період 2018-2022 роки. Даних за 2016-2017 рр. немає у відкритому доступі. Так, найбільша кількість води забирається на зрошення, що у середньому складає 92% від загальної кількості. Біля 5% забраної води використовується на питні та санітарно-гігієнічні потреби; 2% - на виробничі потреби та близько 1% - на інші потреби [4].



Рисунок 2.1 – Загальні показники використання води Дунайського регіону (в межах Одеської області) за видами водоспоживання за період 2016-2022 рр.

Більш повна інформація по роках, показана на рис.2.2 (у % від загального використання). Видно, що на зрошення забиралось від 88,45% (2022 р.) до 94,77% (2020 р.). Але, на виробничі потреби найбільш води було використано саме у 2022 році – 9,25% від загального споживання, а найменша – у 2020 році (1,46%). На питні та санітарно-гігієнічні потреби забиралось від 0,68% (2019 рік) до 3,23 % (2020 рік). На інші потреби (наприклад, рибальство, рекреацію та ін.) використовувалось від 0,54% (2019 р.) до 1,38% (2018 р.).

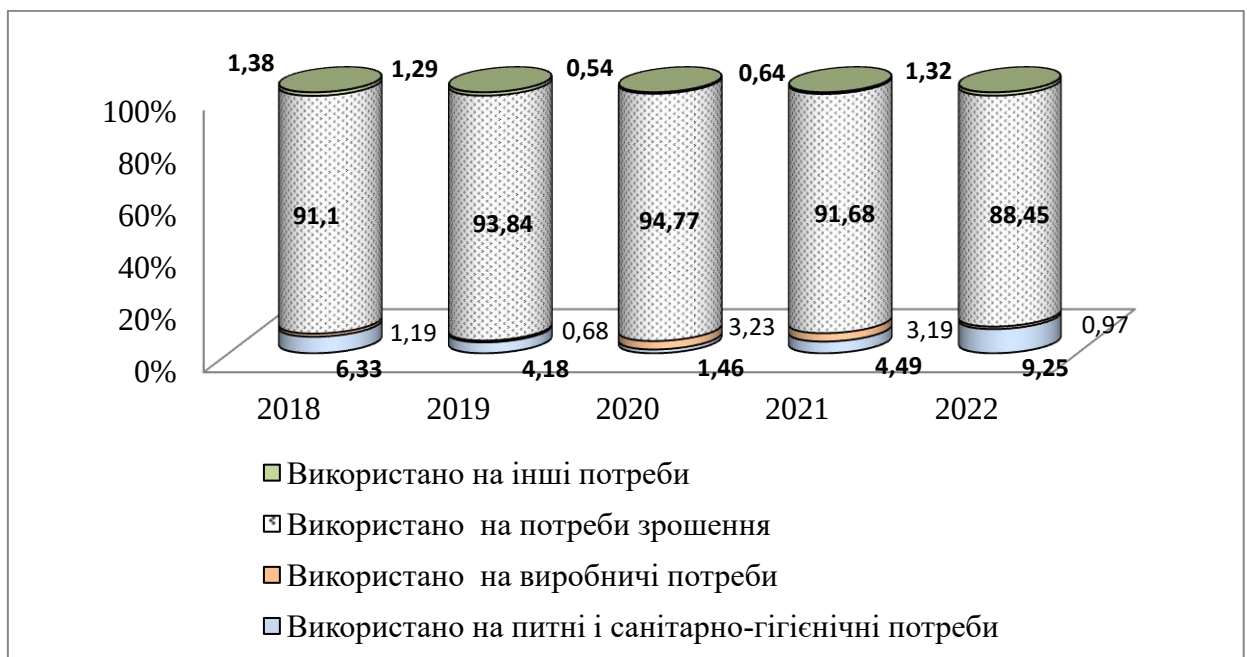


Рисунок 2.2 - Показники використання води Дунайського регіону (в межах Одеської області) за видами водоспоживання за окремі роки

В основному, на господарсько-питні потреби використовується вода з поверхневих джерел. Підземна вода йде на потреби питного та технічного водопостачання.

«Південна частина області, до складу якої входить Ізмаїльський район, найменш забезпечена підземними водами питної якості. Майже на всій цій території, крім міст Ізмаїл та Рені, підземні води не відповідають державному

стандарту на питну воду через високий вміст розчинених солей та різних домішок, а в деяких місцях зовсім відсутні підземні водоносні джерела. Тому, часто використовують привізну воду» [5].

На рис. 2.3 наведені діаграми, на яких представлено співвідношення між кількістю забраних природних вод з усіх водних об'єктів басейну нижнього Дунаю та кількістю вод, що приходяться на підземну складову (млн. м³). Найбільші об'єми води були забрані з усіх водних об'єктів у 2019 та 2021 роках. У 2022 році вони знизились майже вдвічі і склали всього 301 млн.м. куб. Можливо це пов'язано з призупиненням роботи деяких підприємств під час початку військових дій на Україні. Найменші об'єми підземних вод були забрані у 2020 році і склали всього 0,27% (1,364 млн. м³) від забраних вод з природних об'єктів. Найбільша кількість вод з підземних джерел була забрана у 2018 році – 8,671 млн.м³ (1,54%), але по відношенню до всіх забраних природних вод – у 2022 році - 1,71%.

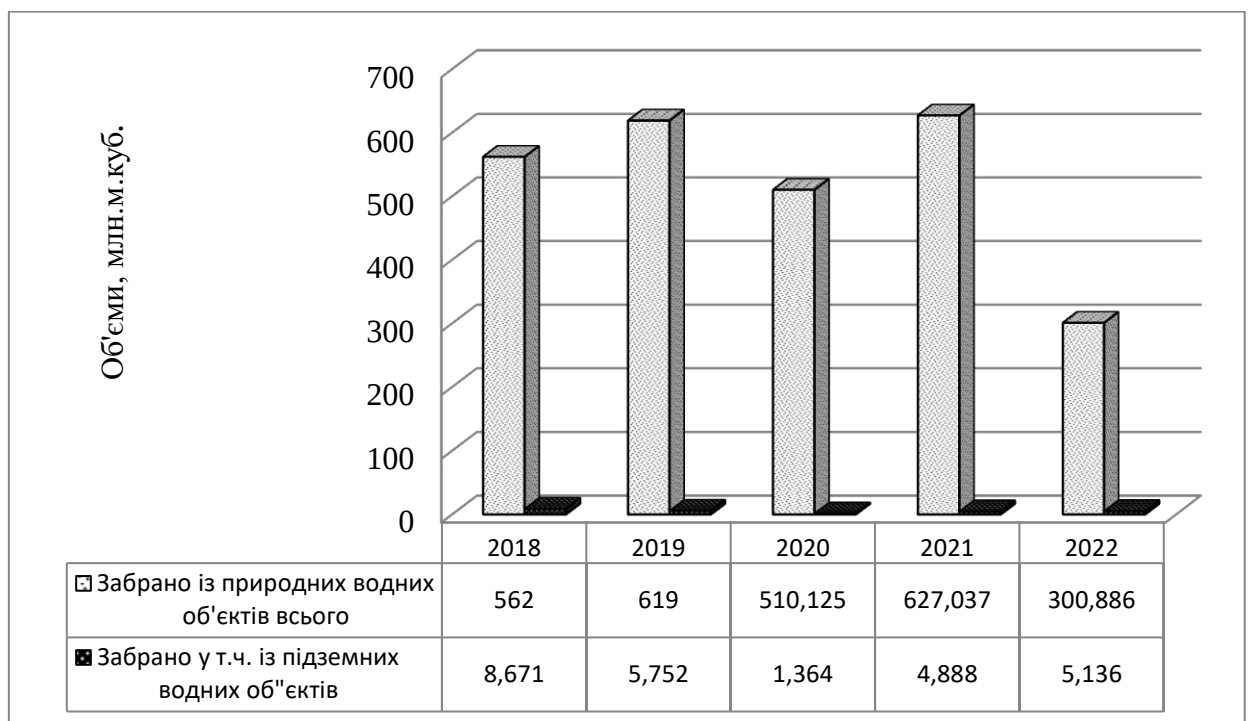


Рисунок 2.3 - Співвідношення між кількістю забраних природних вод з усіх водних об'єктів басейну нижнього Дунаю та кількістю вод, що приходяться на підземну складову (млн. м³).

Динаміка чисельності водокористувачів в районі дослідження, а саме, частини дельти Дунаю в межах Одеської області, представлена у вигляді гістограми (рис.2.4).

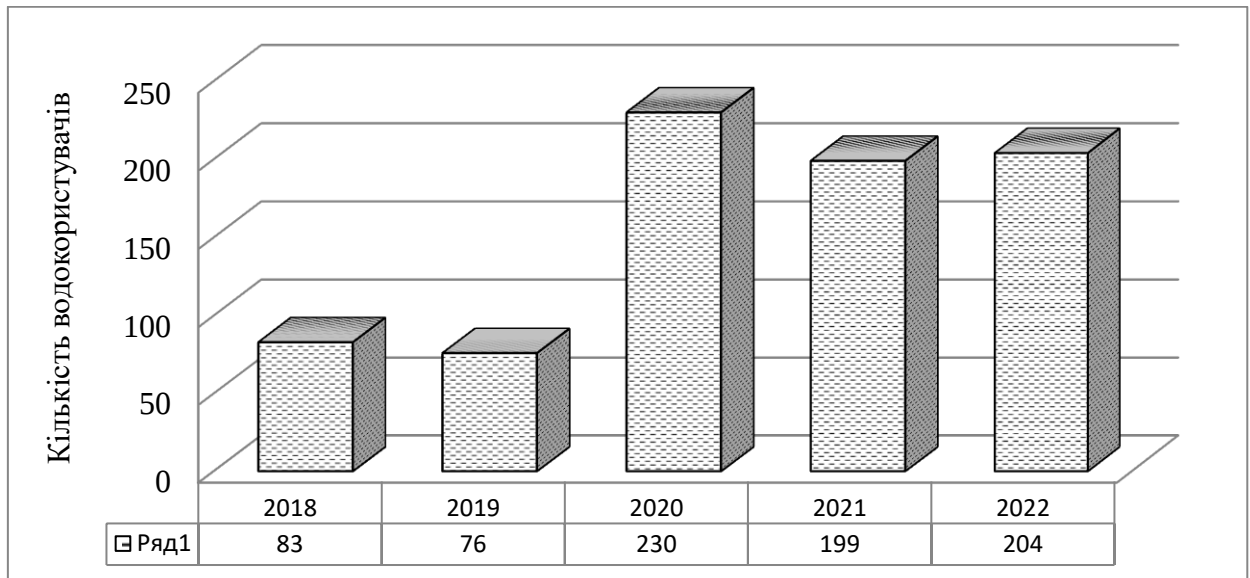


Рисунок 2.4 – Кількість водокористувачів в басейні р.Дунай в межах Одеської області

Видно, що у 2018-2019 роках кількість водокористувачів в межах досліджуваної території була незначною, що відповідно складало 83 та 76 підприємств. У 2020 році їх чисельність зросла майже у 3 рази і досягла кількості 230 об'єктів водокористування. У наступні два роки кількість водокористувачів знизилась, але все ж таки була значною (199 підприємств у 2021 р.; 204 – у 2022 р.).

На рис.2.5 показане співвідношення між об'ємами води, забраної з поверхневих джерел та об'ємами, що скинуті у поверхневі водні об'єкти у вигляді зворотних (стічних) вод. Найбільші об'єми води в межах басейну дослідження були забрані у 2021 році, але найбільші об'єми стічних вод були скинуті у 2018 році. У 2022 році було забрано вдвічі менше води у порівнянні з попереднім роком, а скиди стічних вод зменшились у 6,98 разів.

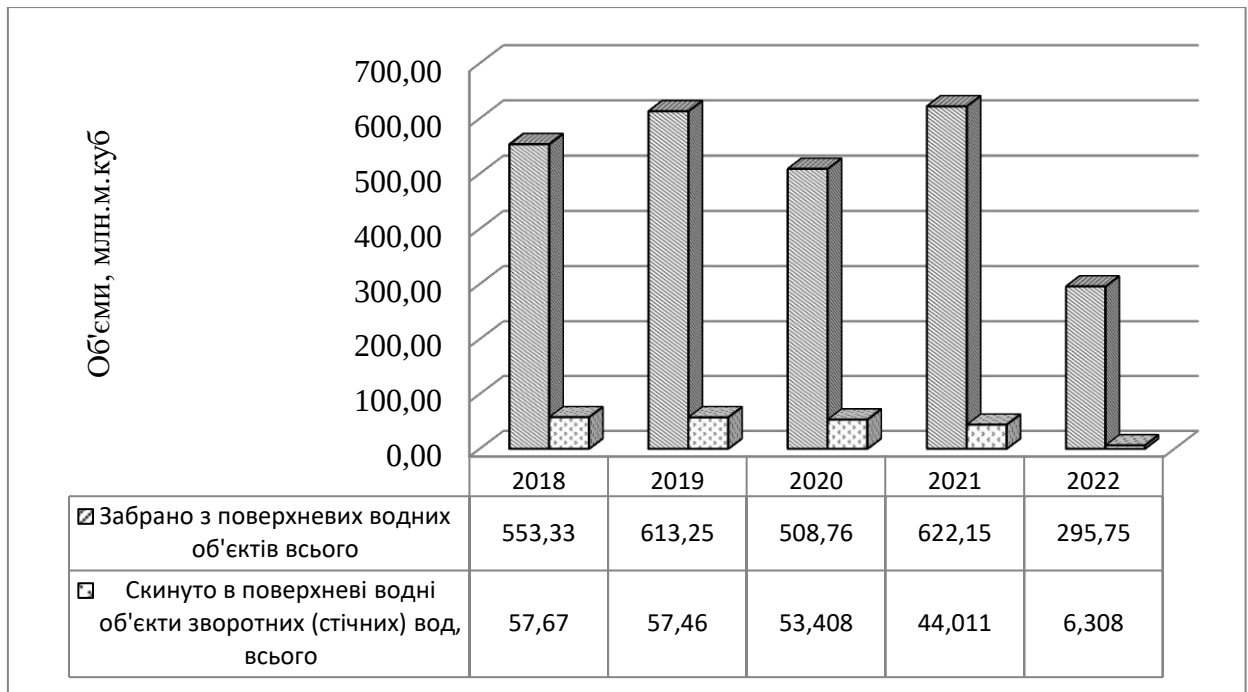


Рисунок 2.5 - Співвідношення між об'ємами води, забраної з поверхневих джерел та об'ємами, що скинуті у поверхневі водні об'єкти у вигляді зворотних (стічних) вод.

Основними водоспоживачами та забруднювачами води являються підприємства, інформація по яких наведена на гістограмі (рис.2.6). Сільськогосподарський виробничий кооператив «Маяк», який знаходиться в Кілійському районі, скидає в поверхневі водні об'єкти 100% забруднені води (12,33 млн.м³ скинуто зворотних (стічних) вод, 12,33 млн.м³ – забруднені). Основними видами діяльності являються: вирощування рису, бобових і інших одно- та дволітніх культур, насіння олійних культур; розведення великої рогатої худоби молочних порід, іншої великої рогатої худоби та буйволів; розведення вівець і кіз; розведення свиней; виробництво м'яса, масла, сиру та ін.

Вдвічі менше було скинуто води у поверхневі об'єкти товариством ТОВ «Рис Бессарабії» (5,63 млн.м³). Забруднених вод з них складало 3,39млн.м³. На третьому місці по загальним об'ємам скинутої зворотної

(стічної) та забрудненої води йде підприємство ТОВ «РИС ГРУП». Обсяги цих видів вод були однаковими – 4,83 млн.м³.



Рисунок 2.6 – Загальний обсяг скинутих зворотних (стічних) вод та забруднених стічних вод по основним водоспоживачам

В поверхневі води басейну нижнього Дунаю скидаються нормативно-очищені на спорудах стічні води; нормативно чисті без очистки води та забруднені води. Розподіл їх по роках представлений на рис. 2.7. Краще за все ситуація виглядала у 2018 році, коли 91,8% від загального об'єму скинутих вод складала нормативно чисті без очистки води. У подальшому, відсоток нормативно чистих вод коливався від 29,62; (2021 р.) до 56,97% (2020 р.). Об'єми нормативно-очищених на спорудах зворотних (стічних) вод (у % від загальної кількості скинутих) у період 2018-2021 рр. були майже однакові і змінювались в межах 4,3% (2020 р.) - 5,64% (2021 р.). Значно зросли їх обсяги у 2022 році і склали 31,26% від загального об'єму. Доля скинутих в поверхневі водні об'єкти забруднених вод коливалась у широкому діапазоні: 3,64% (2018 р.) - 64,74% (2021 р.).

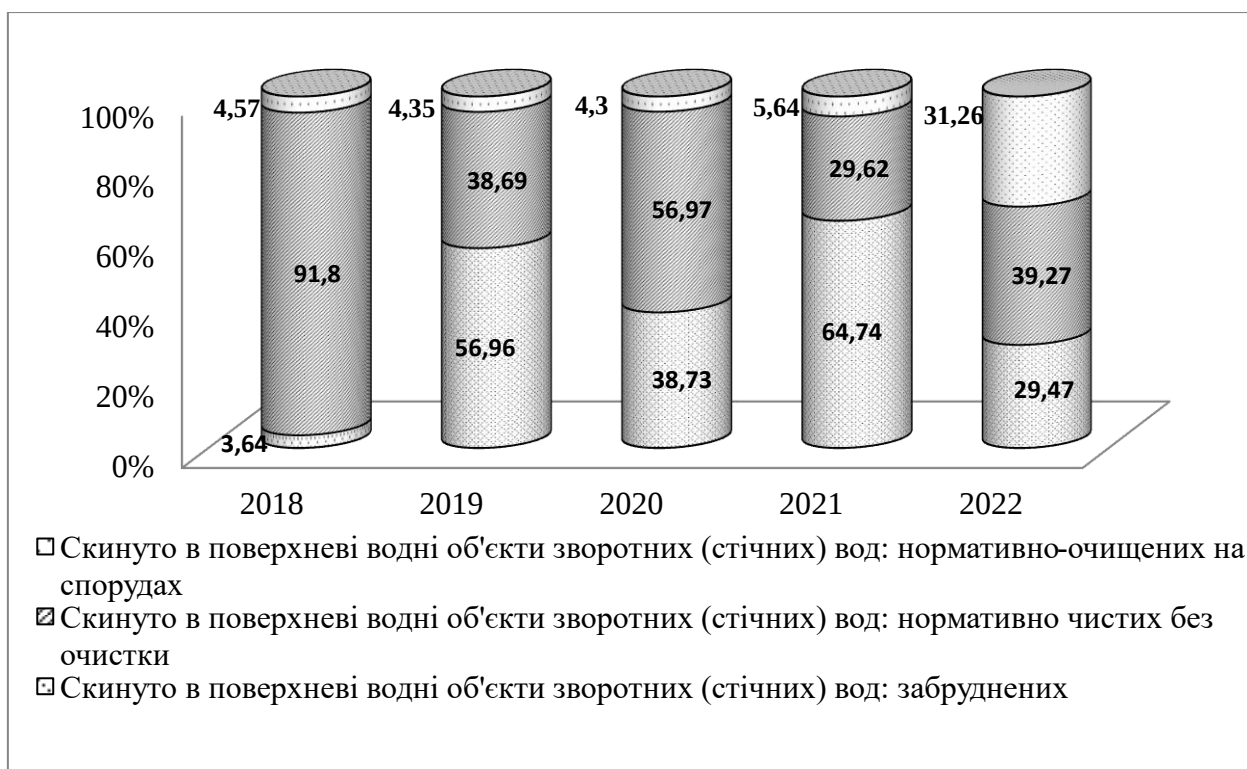


Рисунок 2.7 – Об'єми (у %) нормативно-очищених на спорудах стічних вод; нормативно чистих без очистки та забруднених вод, що скидаються в поверхневі водні об'єкти Дунайського басейну в межах Одеської області

З ПОНЯТТЯ ТЕРМІНУ «КОЕФІЦІЄНТ КОРЕЛЯЦІЇ» ТА ПЕРЕВІРКА КОРЕЛЯЦІЙНОГО ЗВ'ЯЗКУ

«Коефіцієнт кореляції (англ. correlation coefficient) — це числова міра певного типу кореляції, тобто статистичного зв'язку між двома змінними.

Сила кореляції визначається величиною μ_{xy} , яку називають *кореляційним моментом* або *коваріацією*. Отже, коваріація – це статистична міра взаємодії двох змінних. Очевидно, необхідною і достатньою умовою кореляції служить нерівність $\mu_{xy} \neq 0$ » [6]

$$\mu_{xy} = M[(x-Mx)(y-My)] \quad (3.1)$$

Коефіцієнт кореляції Пірсона розраховується за формулою (3.2) і є безрозмірною величиною

$$R_{xy} = \frac{M[(x-Mx)(y-My)]}{\sigma_x \sigma_y}, \quad (3.2)$$

де σ_x - стандартне відхилення x ; σ_y – стандартне відхилення y

Коефіцієнт кореляції набуває значень у інтервалі $-1 \leq R_{xy} \leq 1$. Передумовами використання коефіцієнта кореляції Пірсона є:

- усі спостереження взаємно незалежні.
- спостереження мають нормальний закон розподілу.

«Якщо коефіцієнт кореляції близький до нуля, між величинами немає лінійного статистичного зв'язку, але не виключена наявність нелінійного зв'язку» [7]. Для словесного опису величини коефіцієнта кореляції використовуються такі градації (табл. 3.1).

Швидким скороченим способом перевірки кореляцій є зв'язок між розміром вибірки та коваріацією. Якщо:

$$|r| \geq \frac{2}{\sqrt{n}}, \quad (3.3)$$

де n - це розмір вибірки

то це означає, що кореляція між двома змінними демонструє, що лінійна залежність існує і є статистично значущою приблизно на рівні 0,05 значущості. «Як вказує формула, існує зворотна залежність між розміром вибірки та необхідною кореляцією для значущості лінійної залежності. При наявності лише 10 спостережень необхідна кореляція значущості становить 0,6325, для 30 спостережень необхідна кореляція значущості зменшується до 0,3651, а при 100 спостереженнях необхідний рівень становить всього 0,2000» [8, 9].

Таблиця 3.1 - Інтерпритація коефіцієнту кореляції Пірсона [7, 10]

Значення (по модулю)	Інтерпретація
До 0,2	Дуже слабка кореляція
До 0,5	Слабка кореляція
До 0,7	Середня кореляція
До 0,9	Висока кореляція
Понад 0,9	Дуже висока кореляція

4 ХАРАКТЕРИСТИКА МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВОДИ ТА ГОЛОВНИХ ІОНІВ

Мінералізація води (сума іонів) має важливе значення для різних видів водокористування, таких як питне та комунально-побутове водопостачання, рекреація та ін, а підвищені концентрації головних іонів можуть впливати на життя та розвиток водних організмів. На зміну мінералізації та вмісту головних іонів впливають природні (дощі, вода притоків і ін.) і антропогенні чинники (скид стічних вод, судноплавство тощо).

Сольовий склад поверхневих вод суші оцінюється за сумою іонів та окремими інгредієнтами [11, 12].

Оцінка якості вод за мінералізацією та головними іонами проводилась в межах нижньої частини Дунаю на території Одеської області. Аналіз відбувався в межах двох пунктів спостереження: р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове за період 2016-2022 рр. Розташування пунктів дослідження представлені на рис. 4.1.

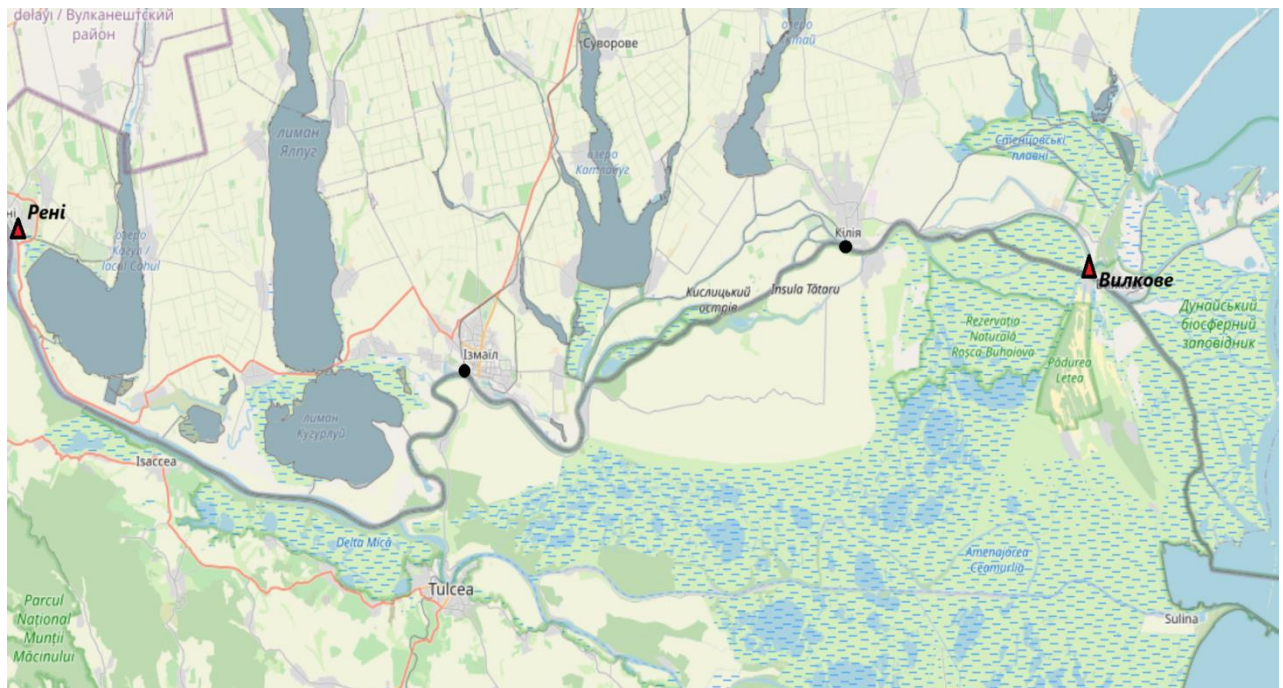


Рисунок 4.1 - Пункти спостереження (Δ) в басейні нижнього Дунаю (Одеська область)

В табл.4.1 приводяться дані середньорічних концентрацій мінералізації для постів р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове за період 2016-2022 рр.

Таблиця 4.1– Середньорічні концентрації мінералізації р.Дунай в межах Одеської області, мг/дм³

Роки Пункт	Рені	Вилкове
2016	340,26	346,25
2017	349,07	327,51
2018	342,44	344,29
2019	370,36	349,50
2020	344,73	357,41
2021	370,44	355,99
2022	363,11	353,71

Графічно це представлено на рис.4.2. Можна бачити, що в обох створах відбувається зростання мінералізації у часі, причому не простежується синхронність цих змін.

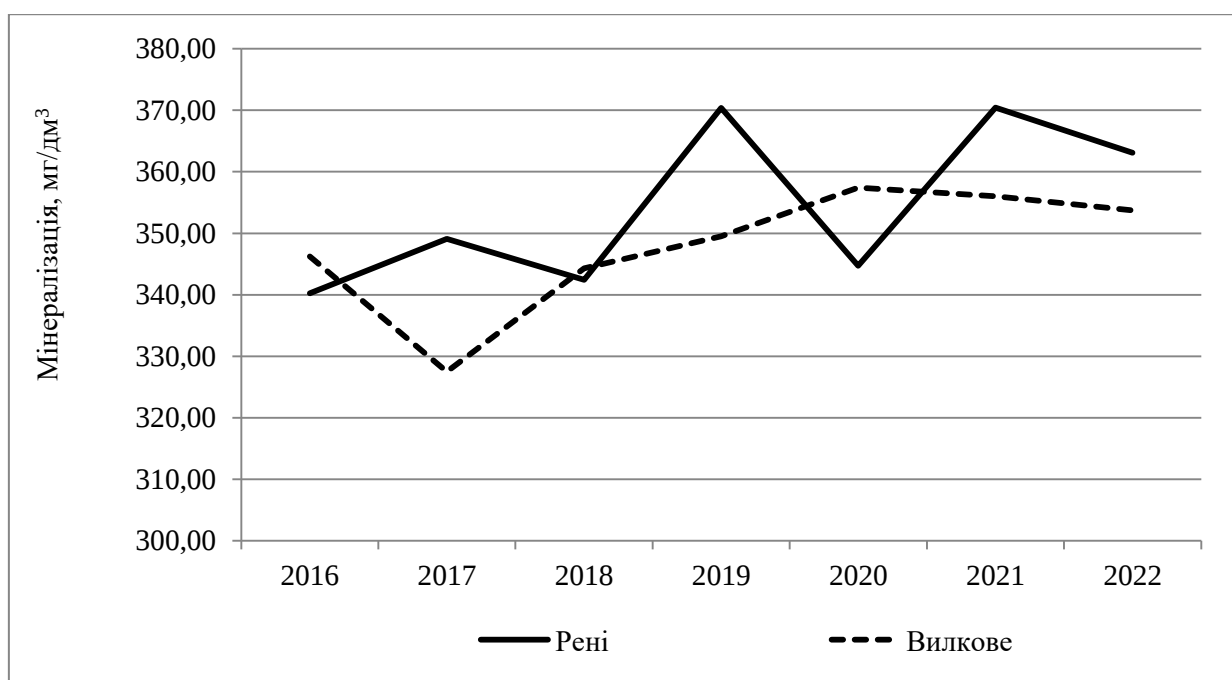


Рисунок 4.2– Динаміка середньорічних значень мінералізації води в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове

Взаємозв'язок мінералізації в межах м.Рені та м.Вилкове показаний на рис.4.3. Величина достовірності апроксимації складає 0,62, а коефіцієнт кореляції дорівнює 0,79, тобто зв'язок достатньо тісний (середня кореляція). За критерієм мінералізації вода р.Дунай за середніми річними значеннями належить до прісних гіпогалинних, як в м.Рені, так і в гирловій частині на протязі 2016-2022 рр. [11]

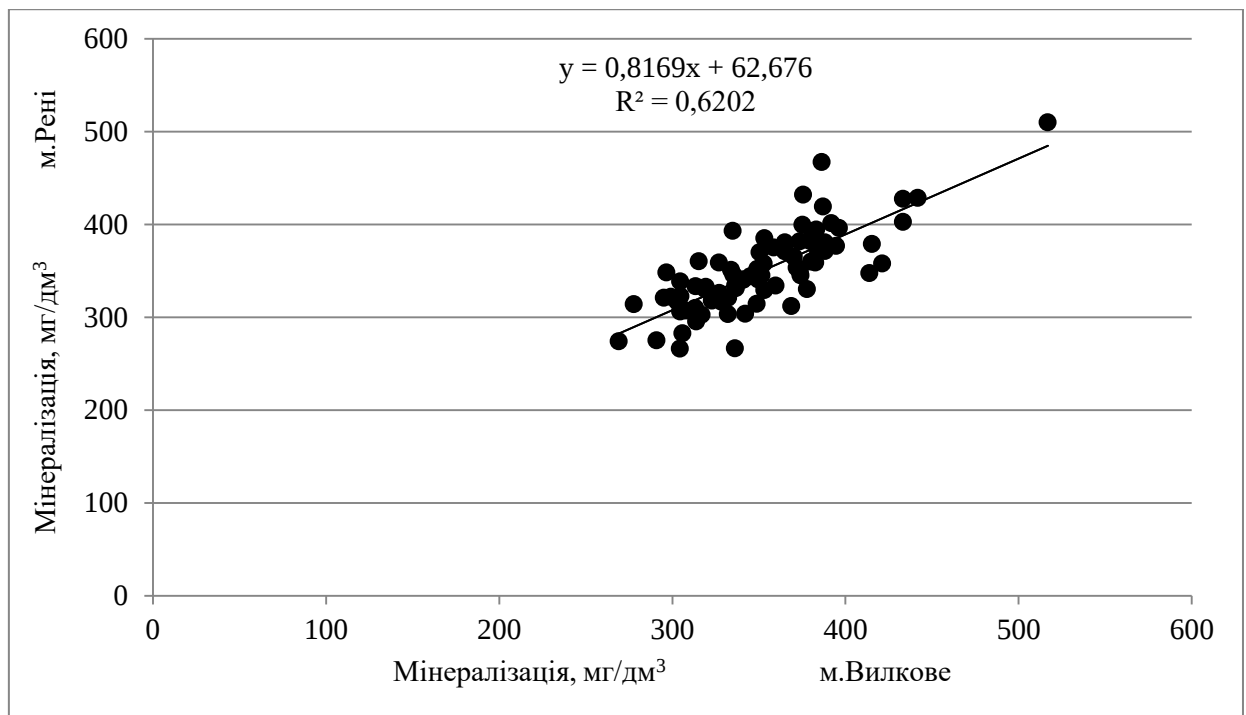


Рисунок 4.3 - Графік зв'язку мінералізації води в пунктах спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Середньорічні концентрації мінералізації в районі м.Рені коливаються від 340,3мг/дм³ (2016 рік) до максимальних показників 370,36 та 370,44мг/дм³ (2019 та 2021 роки відповідно) (табл.4.1). Найменша концентрація мінералізації біля м.Вилкове спостерігалась в 2017 році і дорівнювала 327,5мг/дм³. На відміну від попереднього створу, зростання мінералізації у часі відбувалось більш повільно, досягаючи максимального

значення у 2020 році ($357,4 \text{ мг/дм}^3$) у той час, як в створі м.Рені був спад показника.

За разовими даними вимірювань за критерієм мінералізації вода р.Дунай в обох створах також була прісною гіпогалинною на протязі періоду дослідження, за виключенням вересня 2019 року, коли концентрації перевищили 510 мг/дм^3 і вода змінилась на прісну гіпогалинну. На межі з Румунією значення мінералізації коливались від 269 мг/дм^3 (вересень 2017р.) до 517 мг/дм^3 (вересень 2019 р.); в гирловій частині – від 266 мг/дм^3 (серпень 2017 р. та липень 2022 р.) до 510 мг/дм^3 .

Відповідно до класифікації вод за критеріями забруднення компонентами сольового складу за сумою іонів вода р.Дунай в м.Рені та м.Вилкове відносилась до І класу 1-ої категорії якості вод (««відмінна» за станом—«дуже чиста» за ступенем чистоти»), а в вересні 2019 року – до II класу 2-ої категорії якості (««добра – дуже добра» за класом та категорією за станом вод або «чиста» як за класом, так і за категорією за ступенем чистоти») [11, 12].

Графік зміни у часі аніонів в межах створу м.Рені представлений на рис.4.4. Видно, що вміст гідрокарбонатів в верхньому пункті спостереження зменшується у часі, а вміст сульфатів – зростає. Концентрації хлоридів змінюються від $17,7 \text{ мг/дм}^3$ (вересень 2019 р. та серпень 2020 р.) до $44,3$ (квітень 2020 р.) при середньому значенні за період 2016-2022р. - $30,86 \text{ мг/дм}^3$. Для об'єктів рибогосподарського використання вміст хлоридів жодного разу не перевищував ГДКрг. (табл.4.2).

Разові значення концентрацій гідрокарбонатів варіювали в межах $134,2 \text{ мг/дм}^3$ (серпень 2020 р.) – $229,4 \text{ мг/дм}^3$ (січень 2017 р.). Середнє за період дослідження склало $177,6 \text{ мг/дм}^3$. Даний параметр не нормується. Мінімальний вміст сульфатів в створі м.Рені спостерігався в червні 2022 р. і дорівнював $19,3 \text{ мг/дм}^3$. Найбільші значення зафіксовані у вересні – листопаді 2019 року ($225,1 \text{ мг/дм}^3$; $115,2 \text{ мг/дм}^3$; $105,6 \text{ мг/дм}^3$).

Рибогосподарський норматив становить 100 мг/дм^3 , тому перевищення ГДКрг було в 2,25; 1,15 та 1,06 разів відповідно.

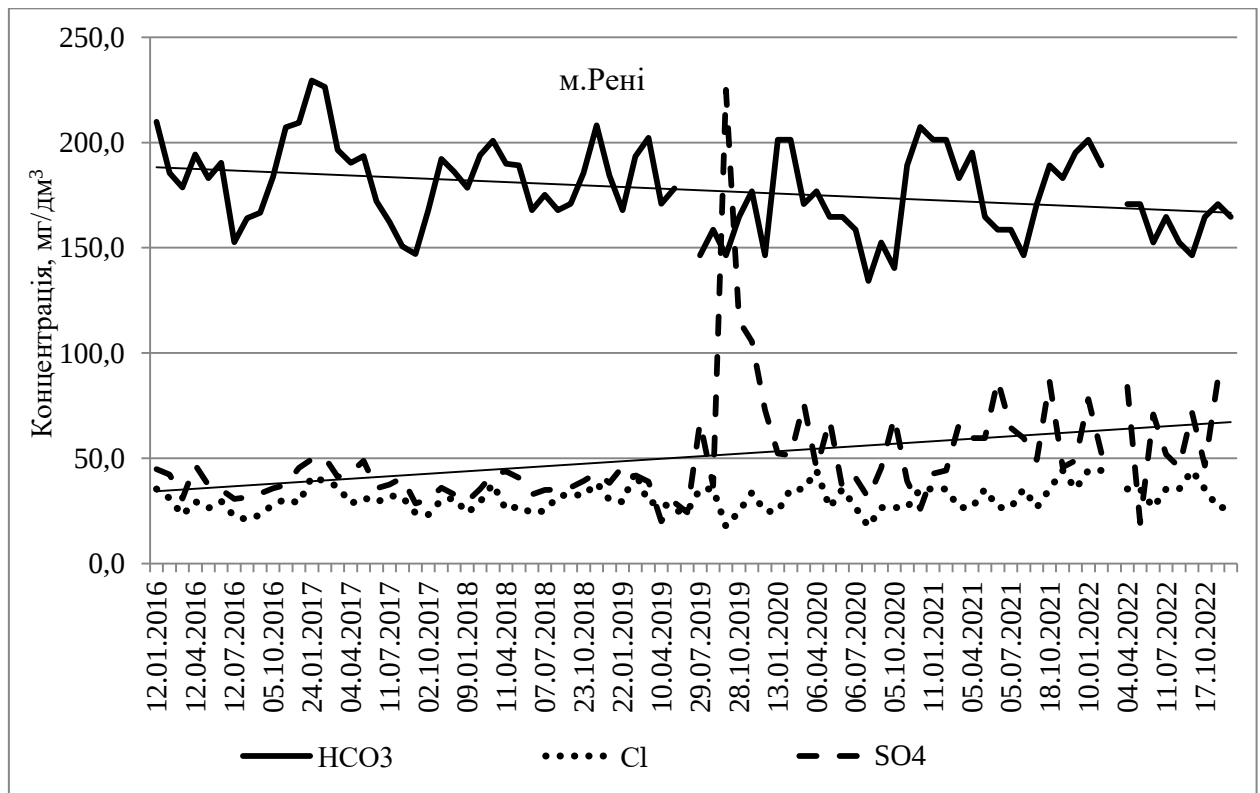


Рисунок 4.4 – Графіки зміни у часі аніонів в межах пункту спостереження р.Дунай–м.Рені (2016-2022 рр.)

Таблиця 4.2 – Концентрації середньорічних значень мінералізації та головних іонів в пункті спостереження р.Дунай – м.Рені

м.Рені							
Роки	Мінералізація та головні іони, мг/дм^3						
	Σ іонів	HCO_3	Cl	SO_4	Ca	Mg	Na+K
2016	340,26	185,43	27,41	37,62	53,97	12,90	22,93
2017	349,07	184,54	31,53	39,62	55,03	12,41	25,95
2018	342,44	184,33	29,92	37,67	53,73	13,07	23,73
2019	370,36	168,36	29,41	68,63	48,43	19,56	26,99
2020	344,73	171,82	30,14	48,41	50,83	13,94	24,69
2021	370,44	178,93	32,53	59,49	54,17	14,71	29,51
2022	363,11	168,03	35,47	63,82	51,82	18,50	24,44
середнє	354,35	177,35	30,91	50,75	52,57	15,01	25,46

За переважаючими аніонами вода р.Дунай - м.Рені належить до гідрокарбонатного класу, для визначення чого було потрібно перевести концентрації гідрокарбонатів, сульфатів та хлоридів з мг/дм^3 у мг-екв/дм^3 . Середні показники за період дослідження наведені у вигляді номограми (рис.4.5). Видно, що вміст гідрокарбонатів складає 60,3% від суми аніонів, сульфатів – 21,7% та хлоридів – 18%.

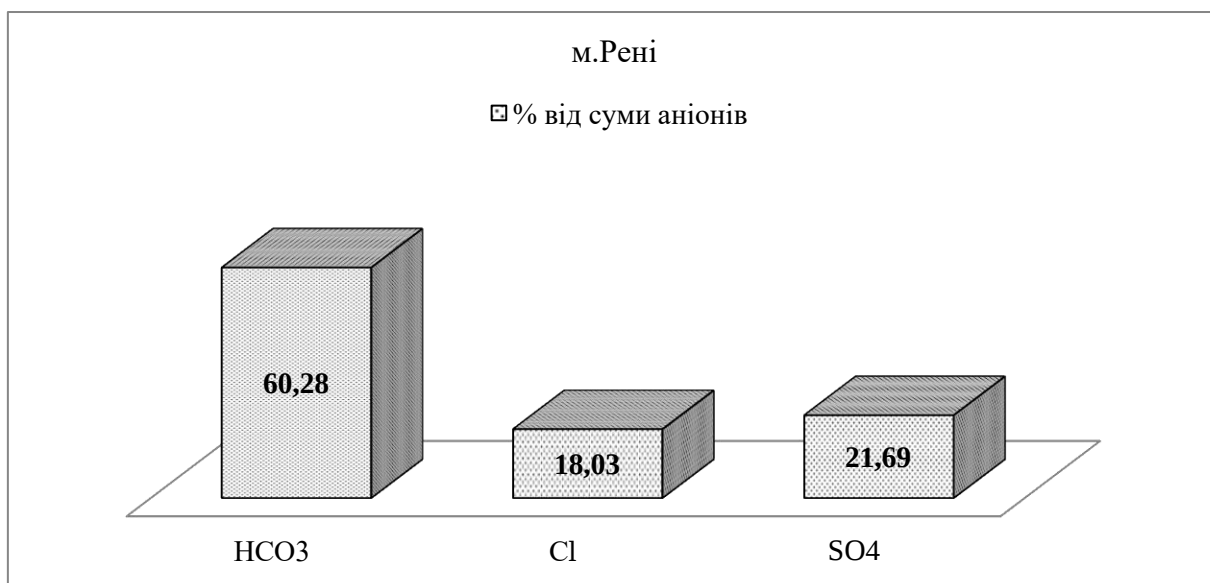


Рисунок 4.5 – Середній вміст іонів гідрокарбонатів, хлоридів, сульфатів у відсотках (%) від загальної суми аніонів в воді р.Дунай -м.Рені (2016-2022рр.)

Відповідно до класифікації вод за критеріями забруднення компонентами сольового складу за середньорічними значеннями хлоридів вода річки в створі м.Рені у 2016, 2018-2019 рр. відносилась до II класу та 2-ої категорії якості (««добра – дуже добра» за класом та категорією за станом вод або «чиста» як за класом, так і за категорією за ступенем чистоти»), а в інші роки - до II класу 3-ої категорії якості («води «добрі» за класом та категорією за станом вод або «чисті – досить чисті» за ступенем чистоти»). В цілому за період 2016-2022 роки вода за вмістом хлоридів належала до II класу та 3-ої категорії якості. Що стосується вмісту сульфатів, то у 2016-

2018рр. та у 2020 році вода в створі відповідала I класу та 1-ій категорії якості (««відмінна» за станом—«дуже чиста» за ступенем чистоти»). У 2019 році та у 2021-2022 рр. вода належала до II класу 2-ої категорії якості, як і за період дослідження в цілому. «Вода була «добра – дуже добра» за класом та категорією за станом вод або «чиста» як за класом , так і за категорією за ступенем чистоти».

Графік зміни у часі катіонів в межах створу р.Дунай – м.Рені представлений на рис.4.6. Вміст кальцію за період дослідження трохи зменшується, а концентрації магнію, натрію та калію, хоча і несуттєво, але зростають.

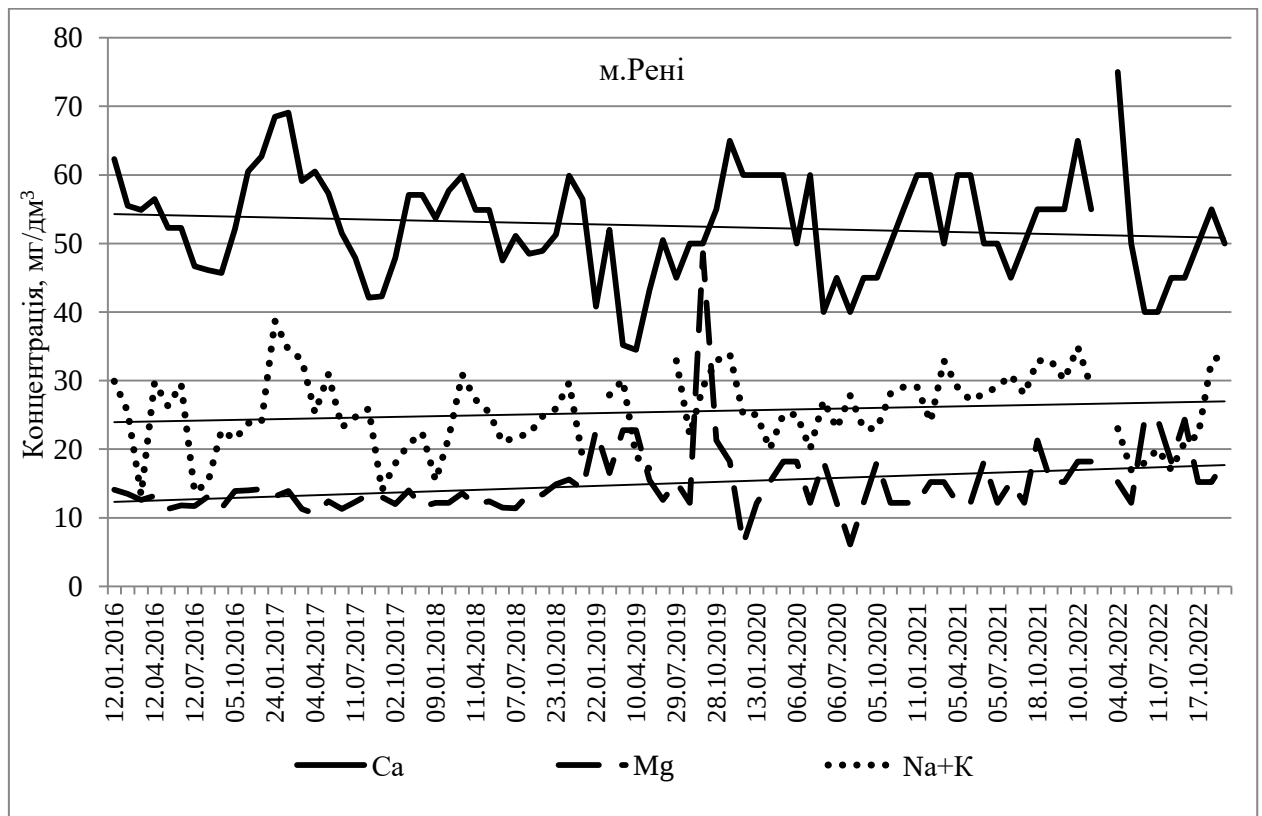


Рисунок 4.6 – Графіки зміни у часі катіонів в межах пункту спостереження р.Дунай–м.Рені (2016-2022 рр.)

Для визначення групи води за переважаючими катіонами середньорічні концентрації кальцію, магнію, натрію та калію були переведені з мг/дм³ у мг-

екв/дм³. На протязі періоду спостереження переважаючими катіонами були іони кальцію, вміст яких коливався від 49,4% (2019 р.) до 59,9% (2016 р.) від загальної суми катіонів. Середнє значення за період дослідження дорівнює 56,2% (рис.4.7). Разові концентрації іонів кальцію змінювались в межах 34,5мг/дм³ (квітень 2019р.) – 75 мг/дм³ (квітень 2022 р.) при ГДК_{рг}=180мг/дм³, тобто відповідали нормі.

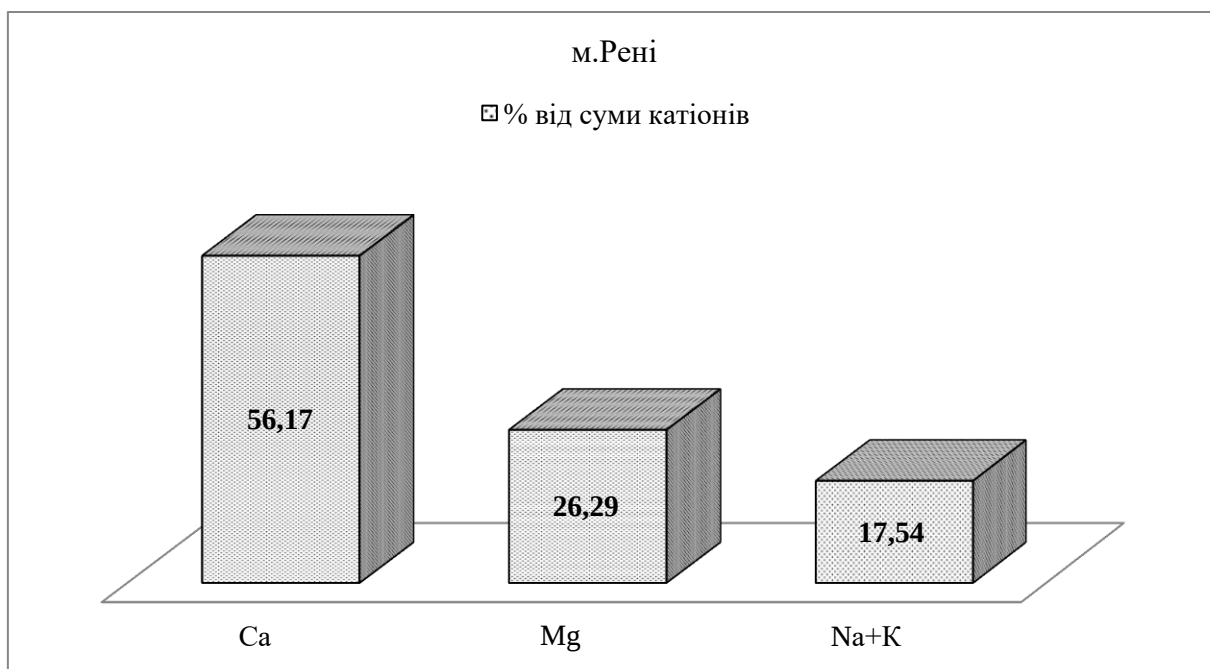


Рисунок 4.7 –Середній вміст іонів кальцію, магнію, натрію, калію у відсотках (%) від загальної суми катіонів в воді р.Дунай-м.Рені (2016-2022рр.)

За разовими даними концентрації магнію в створі р.Дунай - м.Рені змінювався від 6,1 мг/дм³ (серпень 2020 р.) до максимального значення 48,6мг/дм³ (вересень 2019 р.), яке в 1,22 рази перевищує норматив для об'єктів рибогосподарського використання. За середньорічними показниками вміст іонів магнію за період дослідження складав 26,3% від загальної суми катіонів, коливаючись від 22,2 % (2017 р.) до 32,9 % (2019 р.) (рис.4.7).

Найменша кількість в воді іонів натрію та калію і їх вміст в воді Дунаю біля м.Рені дорівнює 17,5% від суми катіонів (за період 2016-2022 рр.) (рис.4.7). За період дослідження не було жодного разу перевищення ГДКрг.

В табл. 4.3 приводяться дані середньорічних концентрацій мінералізації та головних іонів в пункті спостереження р.Дунай – м.Вилкове. Мінералізація змінювалась від 327 мг/дм³ (2017 р.) до 357,4 мг/дм³ (2020 р.). Середнє за весь період дослідження склало 348 мг/дм³.

На рис.4.8 представлена зміна у часі аніонів, які входять до складу води в даному створі. Концентрації гідрокарбонатів зменшуються, сульфатів – зростають, хлоридів – майже не змінюються.

Таблиця 4.3 – Концентрації середньорічних значень мінералізації та головних іонів в пункті спостереження р.Дунай – м.Вилкове

м. Вилкове							
Роки	Мінералізація та головні іони, мг/дм ³						
	Σіонів	HCO₃	Cl	SO₄	Ca	Mg	Na+K
2016	346,25	189,16	29,70	35,71	53,73	13,33	24,62
2017	327,51	177,59	30,36	32,54	52,46	12,54	22,02
2018	344,29	185,30	32,17	35,25	53,37	13,05	25,14
2019	349,50	172,65	30,38	70,12	44,53	23,66	26,11
2020	357,41	168,26	28,38	66,55	53,75	14,69	26,07
2021	355,99	178,93	31,79	48,66	55,00	12,18	27,71
2022	353,71	167,47	32,26	60,48	55,45	16,31	23,45
середнє	347,81	177,05	30,72	49,90	52,61	15,11	25,02

На протязі 2016-2022 рр. в районі Вилкове місячні концентрації гідрокарбонат-іонів змінювались від 128 мг/дм³ (липень 2020 р.) до 219мг/дм³ (лютий 2017 р.). Середньорічні концентрації були в межах 167 мг/дм³ (2022р.) – 189 мг/дм³ (2016 р.) при середньому значенні за період 177 мг/дм³ (табл.4.3). Вміст хлорид-іонів за разовими вимірами коливався від 19,9мг/дм³ (червень 2019 р.) до 47,3 мг/дм³ (жовтень 2016 р.), що значно менше за рибогосподарський норматив (ГДКрг=300 мг/дм³).

Середньоарифметичне значення концентрації хлоридів за період дослідження склало $30,72 \text{ мг/дм}^3$ при діапазоні коливань $28,38 \text{ мг/дм}^3$ (2020 р.) – $32,26 \text{ мг/дм}^3$ (2022 р.) (рис.4.8).

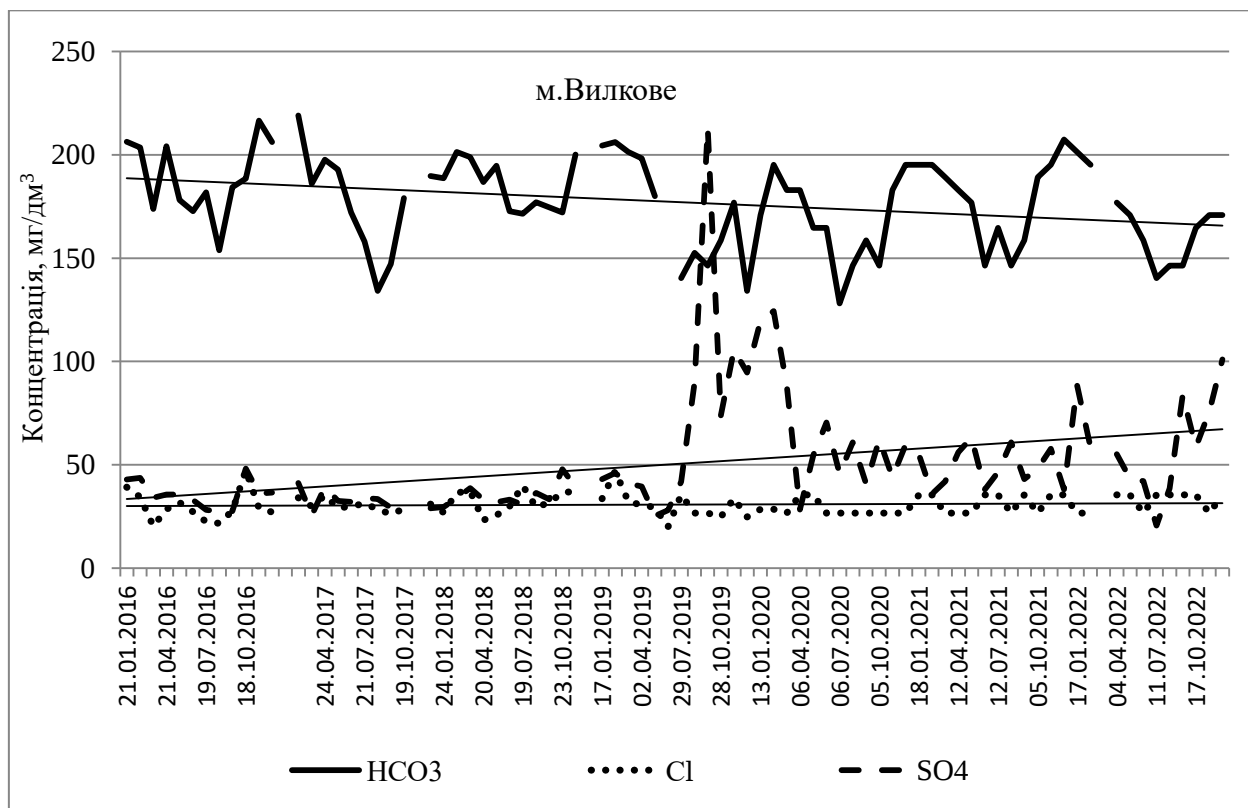


Рисунок 4.8– Графіки зміни у часі аніонів в межах пункту спостереження р.Дунай–м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Разові значення концентрацій сульфат-іонів п'ять разів за період 2016-2022 рр. перевищували норми ГДК для об'єктів рибогосподарського призначення. Це склало 6,33% від загальної кількості спостережень. Інші значення були в межах норми. Перевищення спостерігались 23.09.2019 р. ($213,1 \text{ мг/дм}^3$); 25.11.2019 р. ($105,6 \text{ мг/дм}^3$); 13.01.2020 р. ($119,5 \text{ мг/дм}^3$); 03.02.2020 р. ($124,3 \text{ мг/дм}^3$) та 05.12.2022 р. ($100,9 \text{ мг/дм}^3$). Середньорічні значення коливались від $32,5 \text{ мг/дм}^3$ (2017 р.) до $70,1 \text{ мг/дм}^3$ (2019 р.), а середнє за період дослідження склало $49,9 \text{ мг/дм}^3$ (табл.4.3).

За переважаючими аніонами вода р.Дунай - м.Вилкове належить до гідрокарбонатного класу, як і в створі м.Рені. Середні показники за період

дослідження наведені у вигляді номограми (рис.4.9). Вміст гідрокарбонатів складає 60,5% від суми аніонів, сульфатів – 21,4% та хлоридів – 18,1%.

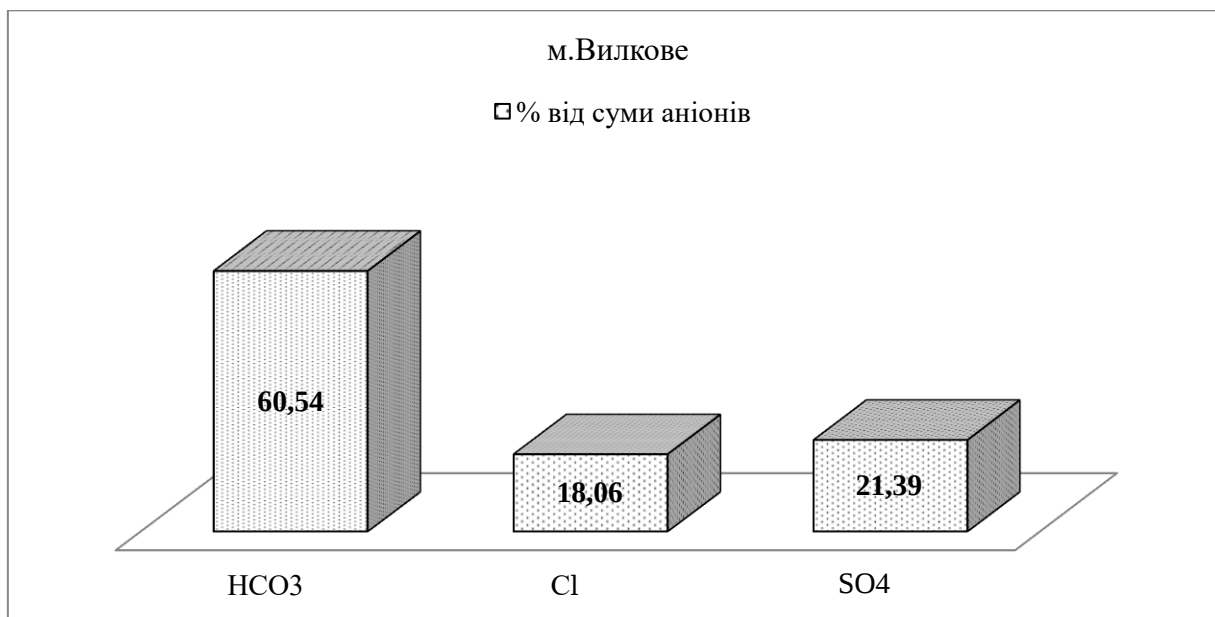


Рисунок 4.9 – Середній вміст іонів гідрокарбонатів, хлоридів, сульфатів у відсотках (%) від загальної суми аніонів в воді р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Відповідно до класифікації вод за критеріями забруднення компонентами сольового складу за середньорічними значеннями хлоридів вода Дунаю в гирловій частині річки тільки у 2016 та 2020 рр. відносилась до II класу та 2-ої категорії якості (««добра – дуже добра» за класом та категорією за станом вод або «чиста» як за класом, так і за категорією за ступенем чистоти»), а в інші роки - до II класу 3-ої категорії якості («води «добрі» за класом та категорією за станом вод або «чисті – досить чисті» за ступенем чистоти»). В цілому за період 2016-2022 роки вода за вмістом хлоридів належала до II класу та 3-ої категорії якості.

Відносно вмісту сульфатів, то у більшості випадків (2016-2018 та 2021рр.) вода біля Вилкове відповідала I класу та 1-ій категорії якості, як і за період дослідження в цілому (««відмінна» за станом–«дуже чиста» за

ступенем чистоти»). У 2019-2020 рр. та у 2022 році вода належала до II класу 2-ої категорії якості. «Вода була «добра – дуже добра» за класом та категорією за станом вод або «чиста» як за класом, так і за категорією за ступенем чистоти».

Графік зміни у часі катіонів в воді гирлової частини р.Дунай біля м.Вилкове, показаний на рис.4.10. Видно, що зовсім несуттєво відбувається зростання всіх іонів. Місячні значення концентрацій іонів кальцію змінюються в межах $25,6 \text{ мг/дм}^3$ (квітень 2019 р.) - 90 мг/дм^3 (травень 2022р.) при середньому за період дослідження $52,6 \text{ мг/дм}^3$. Не спостерігалось жодного випадку перевищення ГДКрг. Вміст іонів магнію був вищим за норматив (ГДКрг= 40 мг/дм^3) лише один раз – у вересні 2019 року ($48,6 \text{ мг/дм}^3$). Найменше значення зафіксовано у липні 2021 року ($6,1 \text{ мг/дм}^3$). Концентрації натрію та калію варіювали від $11,1 \text{ мг/дм}^3$ (вересень 2016 р.) до $41,2 \text{ мг/дм}^3$ (жовтень 2016р.), що значно менше за рибогосподарську гранично-допустиму концентрацію (ГДКрг= 120 мг/дм^3).

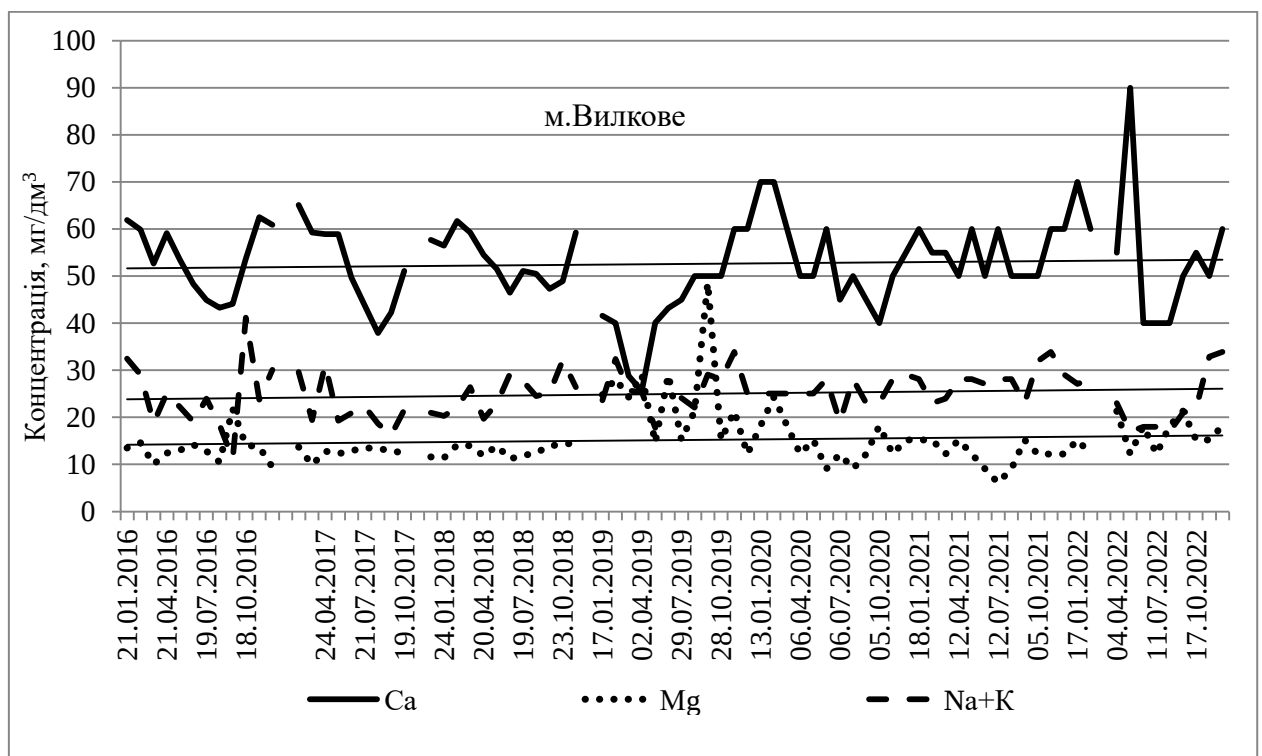


Рисунок 4.10– Графіки зміни у часі катіонів в межах пункту спостереження р.Дунай–м.Вилкове (2016-2022 рр.)

На рис.4.11 наведена гістограма вмісту катіонів в воді р.Дунай – м.Вилкове у відсотках (%) від їх загальної суми. Як і у верхньому пункті спостереження (м.Рені), вода р.Дунай – м.Вилкове відноситься до гідрокарбонатної групи на протязі всього періоду дослідження. Вміст кальцію в середньому склав 56,3% від загальної суми катіонів і змінювався в межах 44,3% (2019 р.) - 60,0% (2017 р.). Магнію в гирловій частині річки було в середньому 26,4% від суми катіонів при діапазоні змін від 21,6 % (2021 р.) до 38,9 % (2019 р.). Найменший вміст в воді іонів натрію та калію – в середньому 17,3% за період 2016-2022 рр. Значення коливались від 15,6% (2022 р.) до 19,3 (2021 р.)

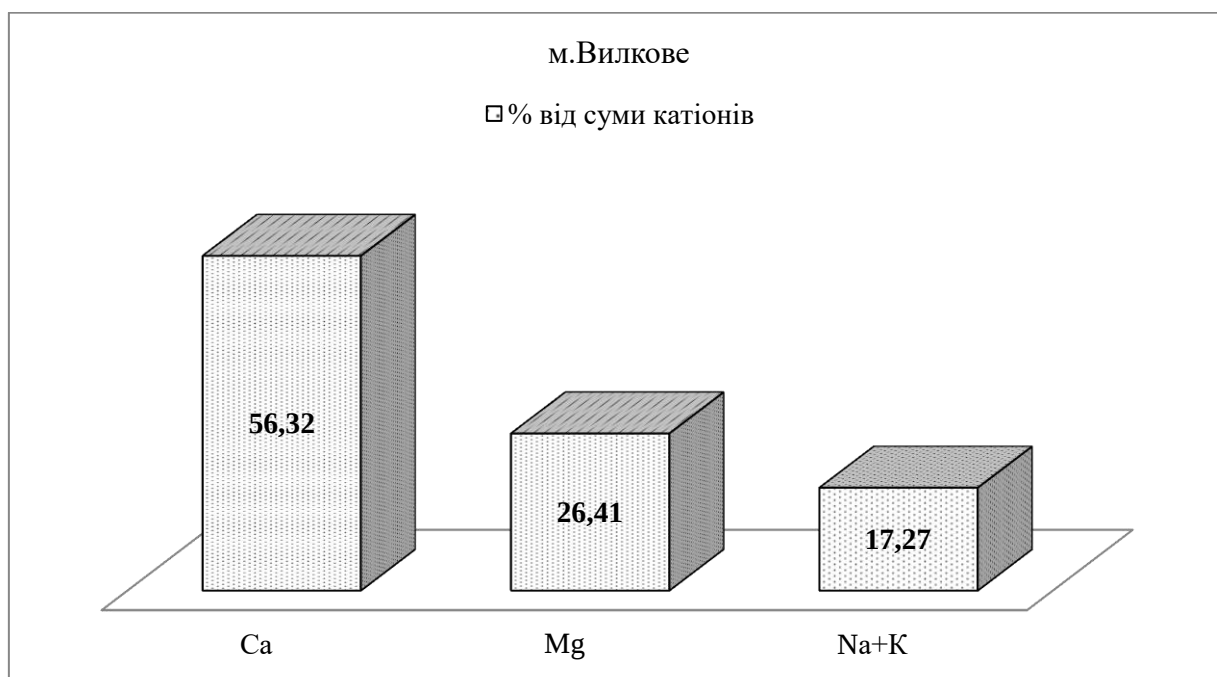


Рисунок 4.11 – Середній вміст іонів кальцію, магнію, натрію, калію у відсотках (%) від загальної суми катіонів в воді р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

В цілому, можна сказати, що склад води р.Дунай в межах обох створів практично однаковий за мінералізацією та вмістом головних іонів. Вода на протязі 2016-2022 років гідрокарбонатно – кальцієва.

5 КИСНЕВОВМІСНІ ТА ІНШІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ВОД Р.ДУНАЙ

«Розчинений у воді кисень належить до найважливіших фізикохімічних показників, які впливають на екологічний стан водних екосистем. Він є одним із найбільш потужних природних окислювачів. Його вміст у великій мірі визначає якість води завдяки інтенсифікації процесів самоочищення, фізико-хімічної трансформації й гідробіологічного кругообігу речовин» [13]. «Наявність кисню у воді також визначає можливість підтримання онтогенезу гідробіонтів. Для нормального розвитку риб необхідно мінімум 5 мг/дм^3 кисню, а зниження концентрації газу до 2 мг/дм^3 призводить до їх масової загибелі» [13].

Графіки зміни у часі середньорічних концентрацій розчиненого кисню в воді р.Дунай в межах пунктів м.Рені та м.Вилкове представлені на рис. 5.1. Видно, що ці показники значно вище за рибогосподарські нормативи ($\text{ГДК}_{\text{рг}}=6 \text{ мг/дм}^3$). У 2019 році були зниження вмісту кисню в обох створах і вони дорівнювали відповідно 9,04 та 8,76 мг/дм^3 .

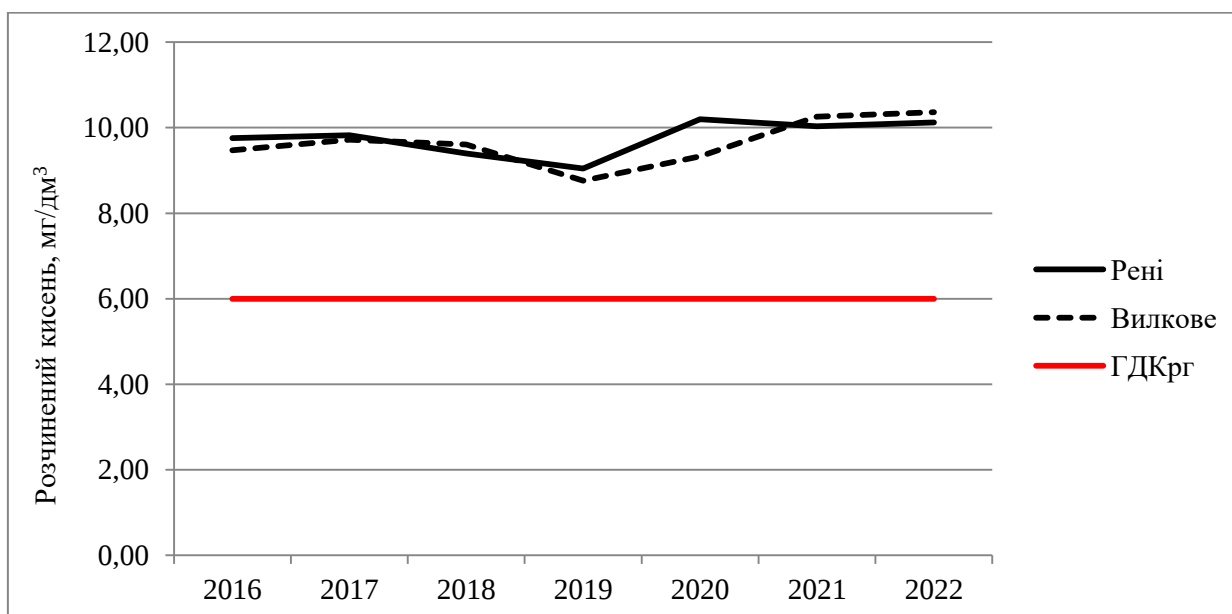


Рисунок 5.1 – Графіки зміни концентрації розчиненого кисню в пунктах спостереження р.Дунай–м.Рені та р.Дунай–м.Вилкове (2016-2022рр.)

Графіки внутрішньорічного ходу концентрацій розчиненого кисню наведені на рис. 5.2 та рис.5.3. Біля м.Рені один раз за період спостереження (28.10.2019 р.) було зафіксовано зниження речовини до 5,1 мг/дм³, що дорівнювало 1,18ГДКрг. В нижньому створі такого не відбувалось, але 19.08.2019 р. концентрація кисню була на межі з ГДКрг. Також, слід відмітити незначне зростання концентрації розчиненого кисню у часі.

«Температура водного середовища впливає на швидкість розкладання та окиснення органічних речовин у воді. Вона пропорційна температурі води і зі змінням температури на 10 °С швидкість окиснення органічних речовин змінюється у 2,2 рази. Концентрація кінцевих продуктів окиснення органічних речовин у водному об'єкті пропорційна концентрації органічних речовин, які окиснюються. Крім того, температура водного середовища та величина рН впливають на розчинення багатьох речовин, що потрапляють у водне середовище» [14].

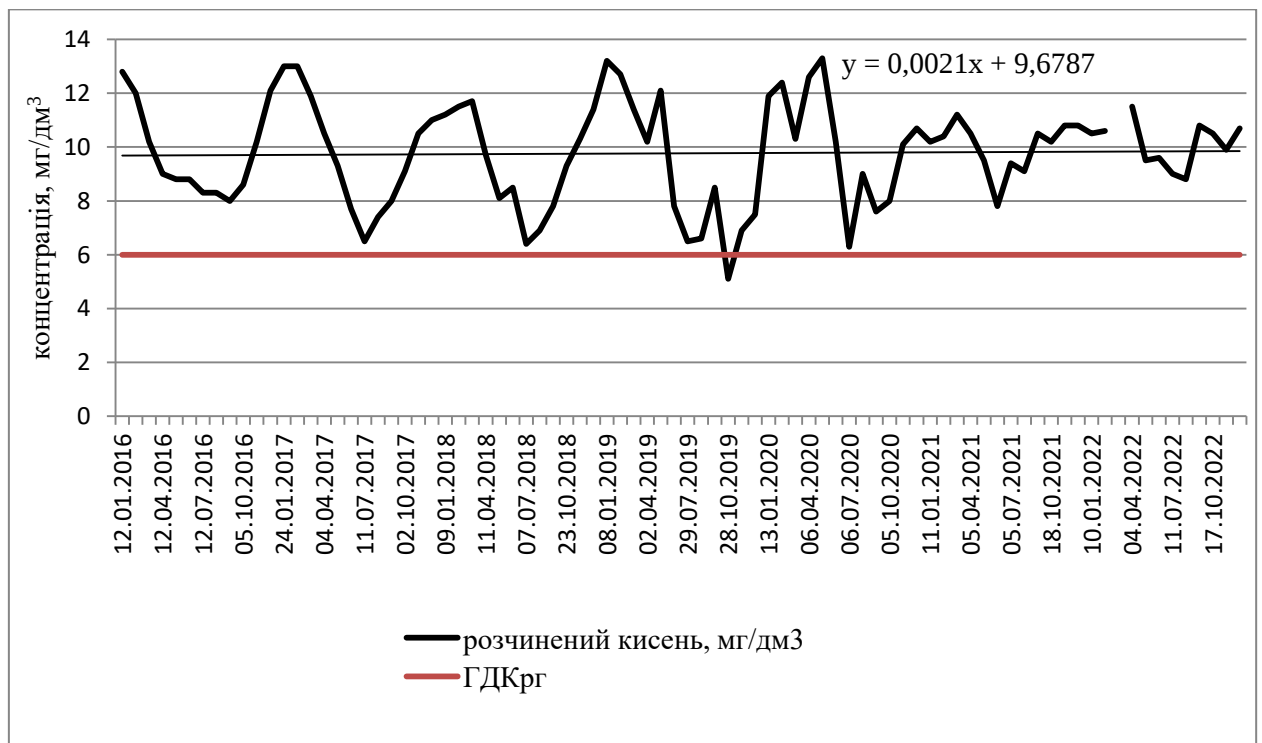


Рисунок 5.2– Внутрішньорічний розподіл розчиненого кисню в воді р.Дунай – м.Рені (2016-2022 рр.)

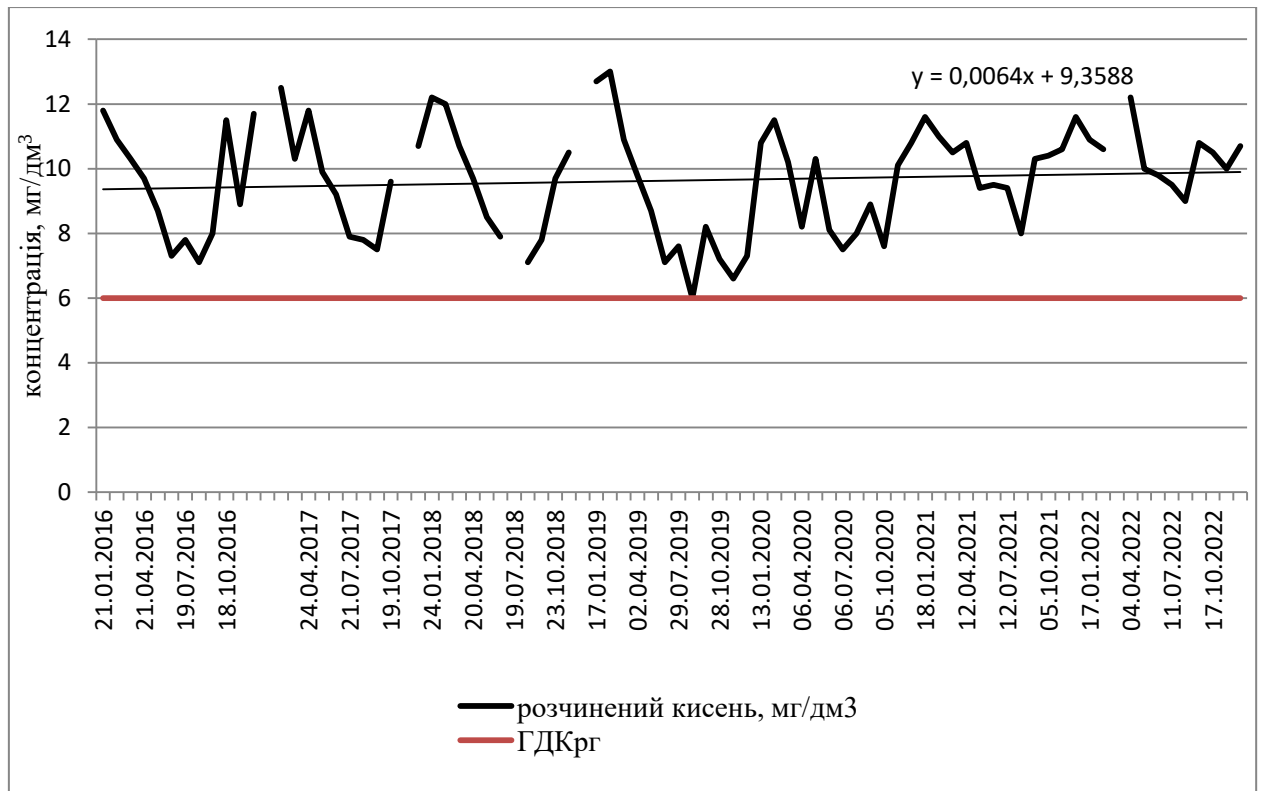


Рисунок 5.3 - Внутрішньорічний розподіл розчиненого кисню в воді р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Зміни середньорічних значень температури води показані на рис. 5.4. Можна відмітити, що розподіл температур відбувається майже синхронно в межах двох створів. Середнє значення за період 2016-2022 рр. склало в м.Рені 14,15 град.С, в м.Вилкове – 14,88 град.С.

У внутрішньорічному розподілі найменші температури спостерігались у січні- лютому (1-2град.С), найбільші, в основному, – у липні-серпні, хоча інколи достатньо високі показники відмічались в червні та серпні.

Наприклад, біля м.Рені 07.09.2020 р. температура води достигала 24,8град.С; 20.06.2022 р. – 27,5 град.С; 17.10.2022 р. – 24,9 град.С., в районі м.Вилкове температура була 19.06.2019 р. – 27 град.С; 20.06.2022 р. – 25град.С. Найбільші температури за період дослідження були зафіксовані: м.Рені – 28,8 град.С (02.08.2021 р.); м.Вилкове – 29,0 град.С (09.08.2021 р.).

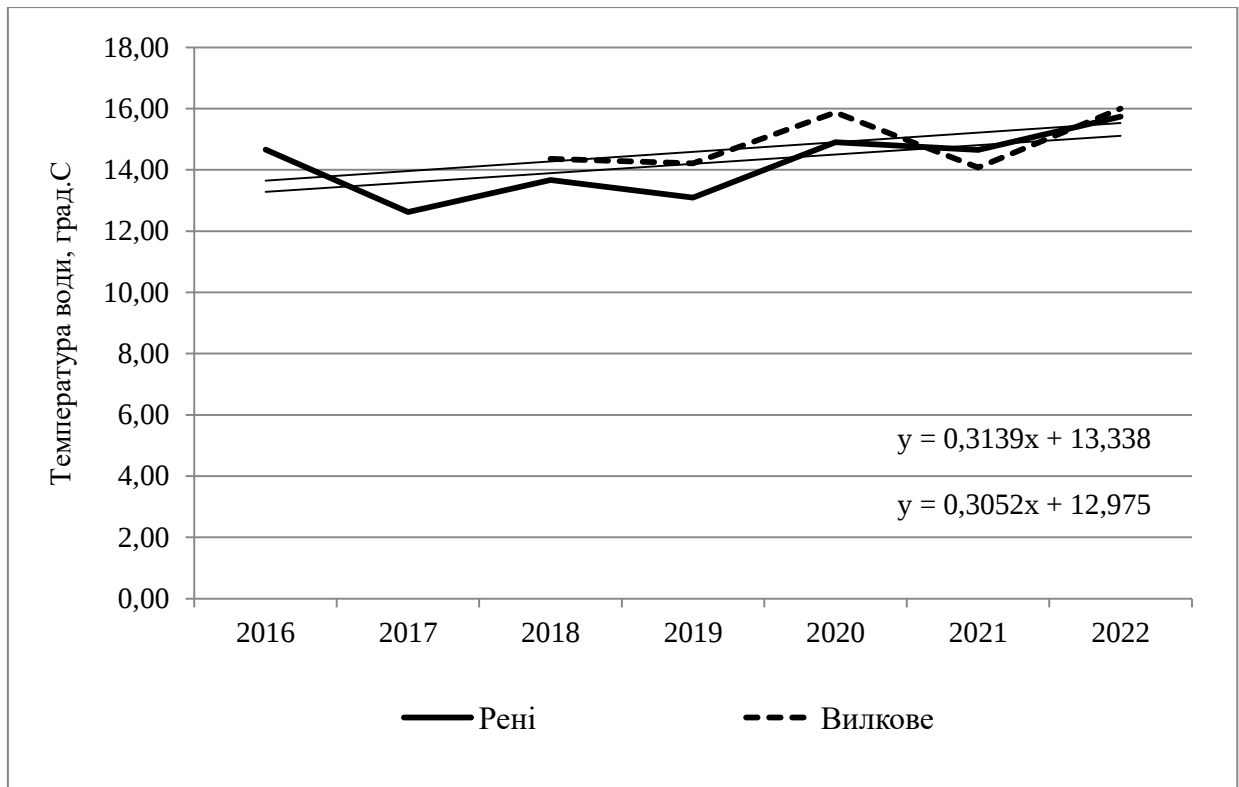


Рисунок 5.4 – Динаміка середньорічних температур води в пунктах спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Емпірична залежність (лінійний тренд) вмісту кисню від температури води біля м.Рені представлена на рис.5.5, а м.Вилкове – на рис. 5.6.

Щоб установити тісноту зв'язку між O_2 та температурою води протягом досліджуваного періоду обчислили коефіцієнт кореляції r за формулою (3.2), величина якого для посту м.Рені досягла 0,67, а для м.Вилкове – 0,63, що говорить про досить тісний зв'язок. Середня квадратична помилка коефіцієнта кореляції δr становила 0,061 для першого створу і 0,081- для другого. Співвідношення коефіцієнта кореляції і його квадратичної помилки дорівнює 11,0 в м.Рені та 7,82 – в м.Вилкове. Як зазначено у [15], «при величині співвідношення $r/\delta r \geq 3$ коефіцієнт кореляції вважається надійним і повністю відображає досліджуваний зв'язок» [16]. Графічний вигляд та аналітичний вираз указаної залежності наведено на рис.5.5 та 5.6.

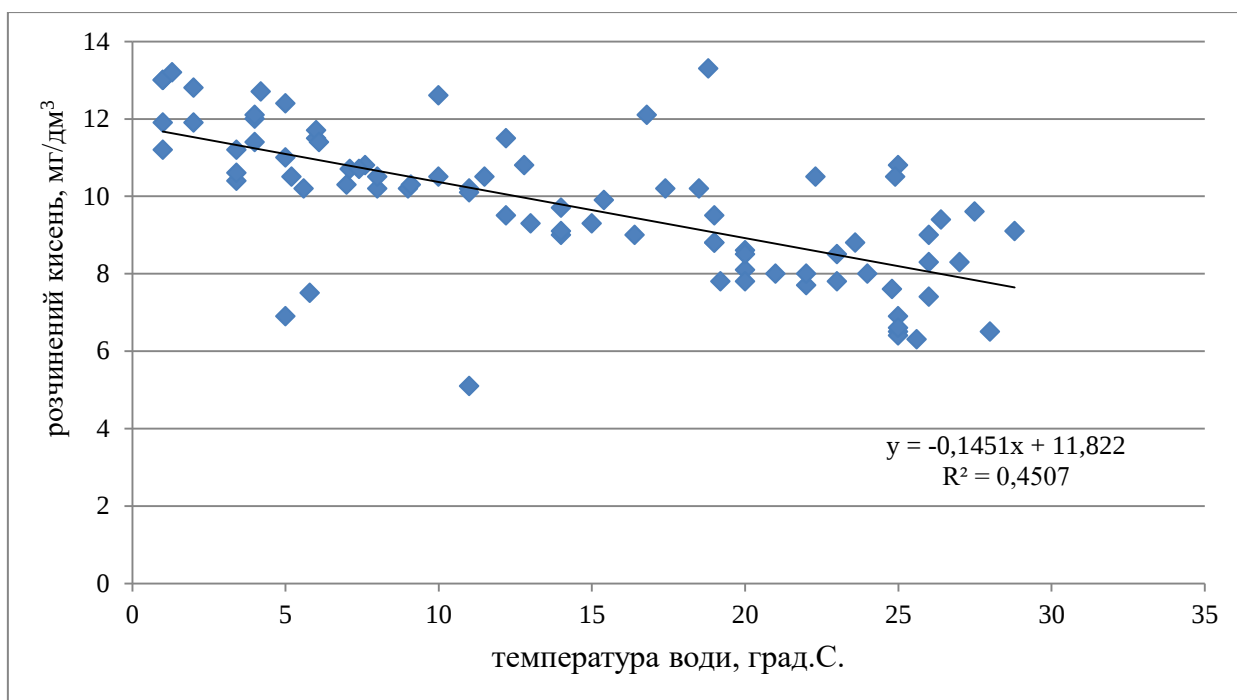


Рисунок 5.5 – Графік зв'язку температури води р.Дунай і розчиненого кисню в межах пункту спостереження м.Рені (2016-2022 рр.)

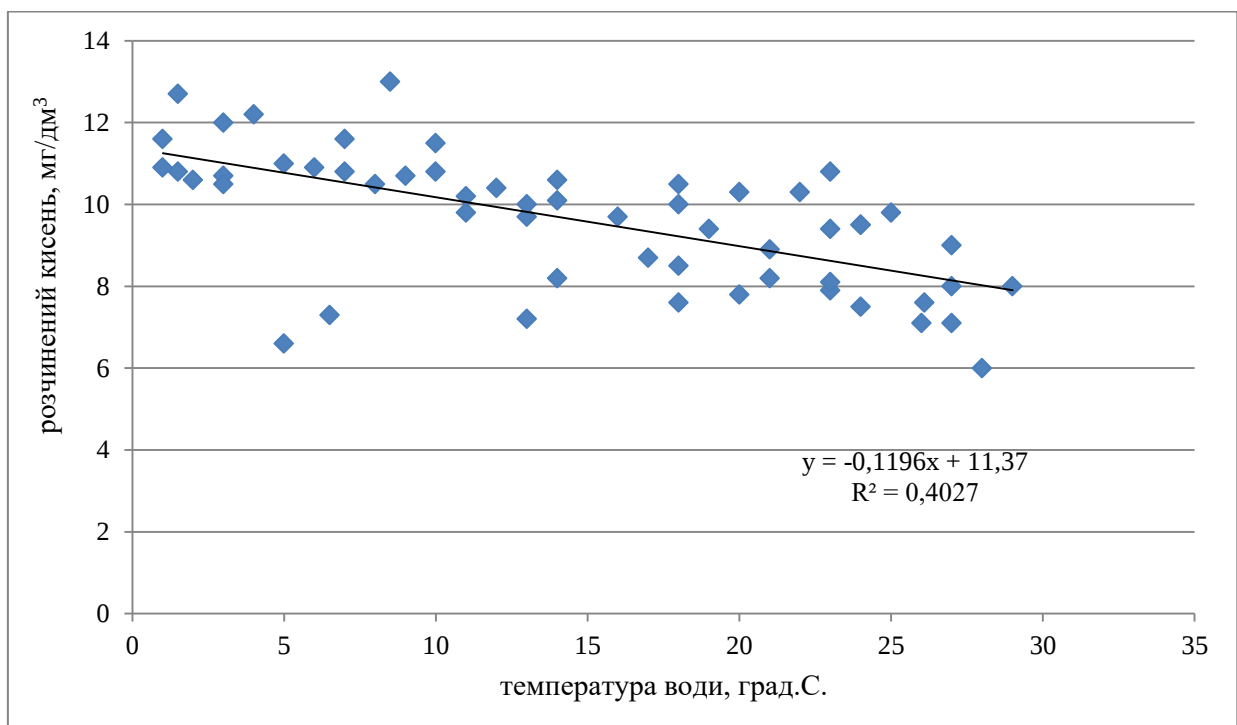


Рисунок 5.6 - Графік зв'язку температури води р.Дунай і розчиненого кисню в межах пункту спостереження м.Вилкове (2016-2022 рр.)

«Кисневий режим р. Дунай носить доволі чіткий сезонний і просторовий характер. У внутрішньорічному циклі мінімальні показники вмісту розчиненого у воді кисню, як правило, спостерігаються за максимальних значень температур води» [17], а найбільший вміст кисню в воді Дунаю спостерігається в зимовий період. На рис.5.7, для прикладу, наведені графіки зв'язку внутрішньорічної зміни концентрацій розчиненого кисню та температури води за 2016 та 2019 рр. по м.Рені, а на рис. 5.8 – за 2018 та 2020рр. по м.Вилкове. В цілому, графіки підтверджують дану характеристику, але, по м.Рені у 2019 році концентрації кисню не збільшуються к кінцю року, а знижуються разом з температурою.

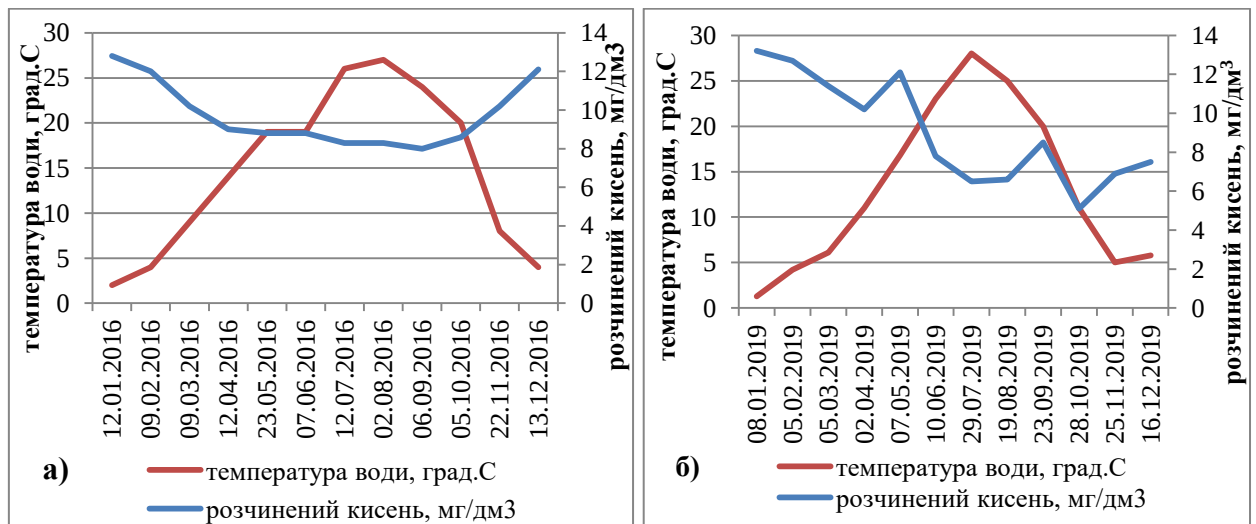


Рисунок 5.7 - Внутрішньорічна динаміка кисневого режиму р. Дунай-м.Рені та річний хід температур води: а) 2016 р.; б) 2019 р.

Не зовсім характерні зміни даних параметрів у 2022 році (рис.5.9). Графіки температур мають по два піки, причому, біля м.Рені максимальна температура (27,5град.С) спостерігалась в червні. У липні температура значно знизилась до 16,4 град.С, що скоріш за все можна пояснити антропогенним втручанням.

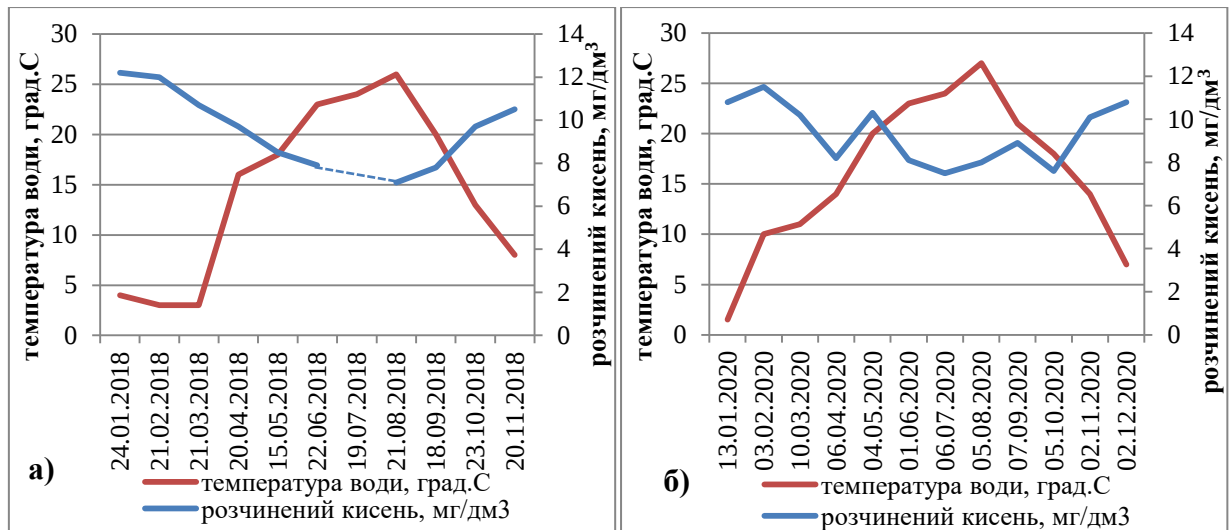


Рисунок 5.8- Внутрішньорічна динаміка кисневого режиму р.Дунай - м.Вилкове та річний хід температур води: а) 2018 р.; б) 2020 р.

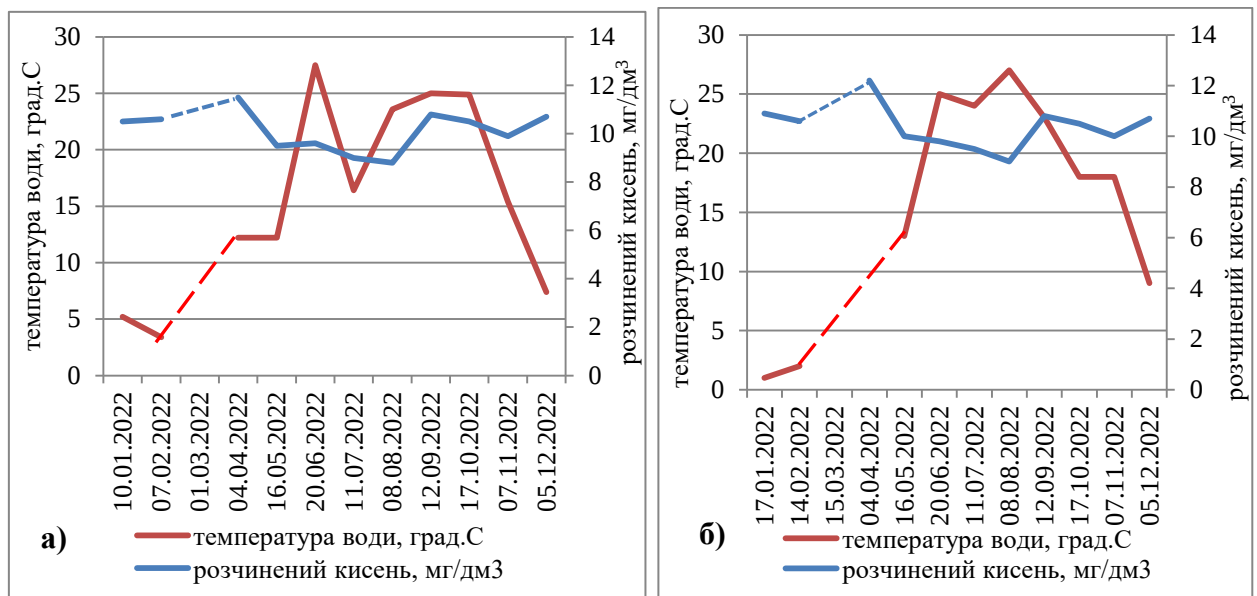


Рисунок 5.9 - Внутрішньорічна динаміка кисневого режиму р.Дунай та річний хід температур води за 2022 рік: а) м.Рені; б) м.Вилкове

«Протягом зимової межени внаслідок перевищення витратної частини балансу газу над прибутковою вміст розчиненого кисню поступово зменшується. Навесні, з початком розвитку первиннопродуцентів кількість розчиненого кисню зростає до 10-12 мг/дм³. Подальше збільшення

температури води призводить до зменшення розчинності кисню. У літній період у воді збільшується кількість органічних речовин, на окиснення яких активно витрачається розчинений кисень» [17]. Вірогідно, що не тільки температура, але й відмінності природи органічних речовин визначають високу інтенсивність окиснення органічних сполук у цей період.

Граничнодопустима величина рН для водойм рибогосподарського, господарсько-побутового, питного призначення 6,5-8,5. Цей поріг було перевищено по м.Рені у 3,61% проб води: 8,8 (07.05.2019 р.); 8,7 (17.05.2021р.) та 8,67 (04.04.2022 р.). По м.Вилкове перевищення верхньої межі рН спостерігалось лише два рази за період дослідження, що склало 2,5% від кількості проб води. За середньоарифметичною величиною рН на межі з Румунією дорівнювало 8,05, а в гирловій частині – 8,02. Найменші значення рН біля м.Рені зафіксовано 16.12.2019 р. (6,9), а біля м.Вилкове – 05.08.2020р. (6,8), що не виходило за нижню межу діапазону. Графік зміни середньорічних значень рН наведений на рис.5.10. Динаміка ходу рН практично синхронна в межах двох створів. Вода р.Дунай була слаболужною [18] і в середньому за період спостереження належала до 2-го класу 3-ї категорії якості (««добра» за станом вод або «чиста – досить чиста» за ступенем чистоти»).

Біологічне споживання кисню за п'ять діб (BCK_5) для окиснення органічних речовин, які містяться у воді, в аеробних умовах змінювалося в пункті спостереження р.Дунай – м.Рені від 1,0 (02.04 та 10.06 2019 р.; 05.07.2021 р.) до 5,5 mgO_2/dm^3 (12.01.2016 р.). Граничнодопустимий рівень BCK_5 у водоймах рибогосподарського призначення 3 mgO_2/dm^3 . Перевищення нормативу спостерігалось у 20,5 % проб, а у 2,41% - дорівнювало ГДКрг. В пункті р.Дунай – м.Вилкове концентрації BCK_5 коливались в межах 0,8 mgO_2/dm^3 (22.06.2016 р.) – 4,7 mgO_2/dm^3 (21.03.2018 р.). Перевищення ГДКрг було зафіксовано шість разів за період 2016-2022 рр., що склало 7,59% від від кількості спостережень. Ще два рази (2,53%) значення BCK_5 дорівнювали нормативу.

Графік розподілу значень споживання кисню протягом п'яти діб у воді Дунаю за середньорічними даними наведено на рис. 5.11.

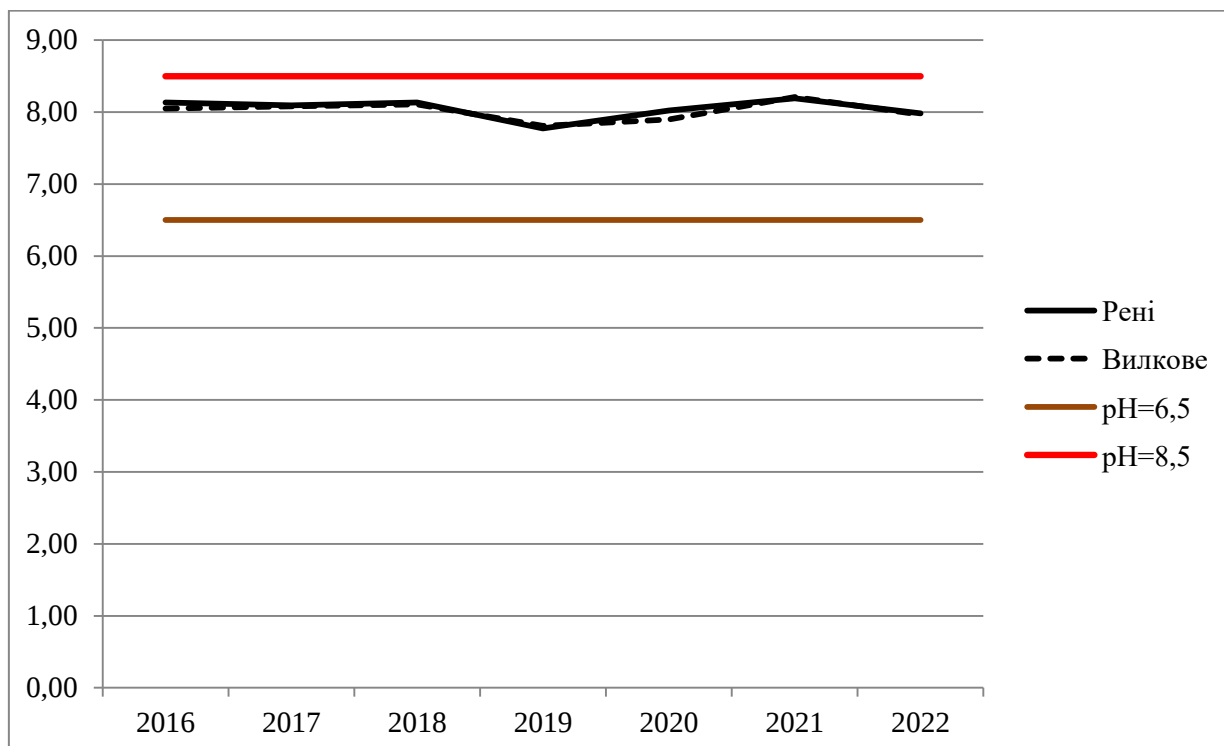


Рисунок 5.10 – Динаміка рН в межах пунктів спостереження р. Дунай – м. Рені та р. Дунай – м. Вилкове (2016-2022 рр.)

Видно, що на межі з Румунією концентрації БСК₅ зменшуються у часі, а в пункті м. Вилкове навпаки зростають. Це говорить про те, що органічне забруднення збільшується в межах української території. Але, в цілому, вміст БСК₅ був вищим в м. Рені, ніж в м. Вилкове. Середнє значення за період дослідження в верхньому створі склало 2,48 мгО₂/дм³, в нижньому – 2,07 мгО₂/дм³, що дозволило віднести їх відповідно до 3-го класу 4-ої категорії якості («задовільні» за станом вод або «забруднені – слабо забруднені» за ступенем чистоти) та 2-го класу 3-ої категорії («добрі» за станом або «чисті – досить чисті» за ступенем чистоти).

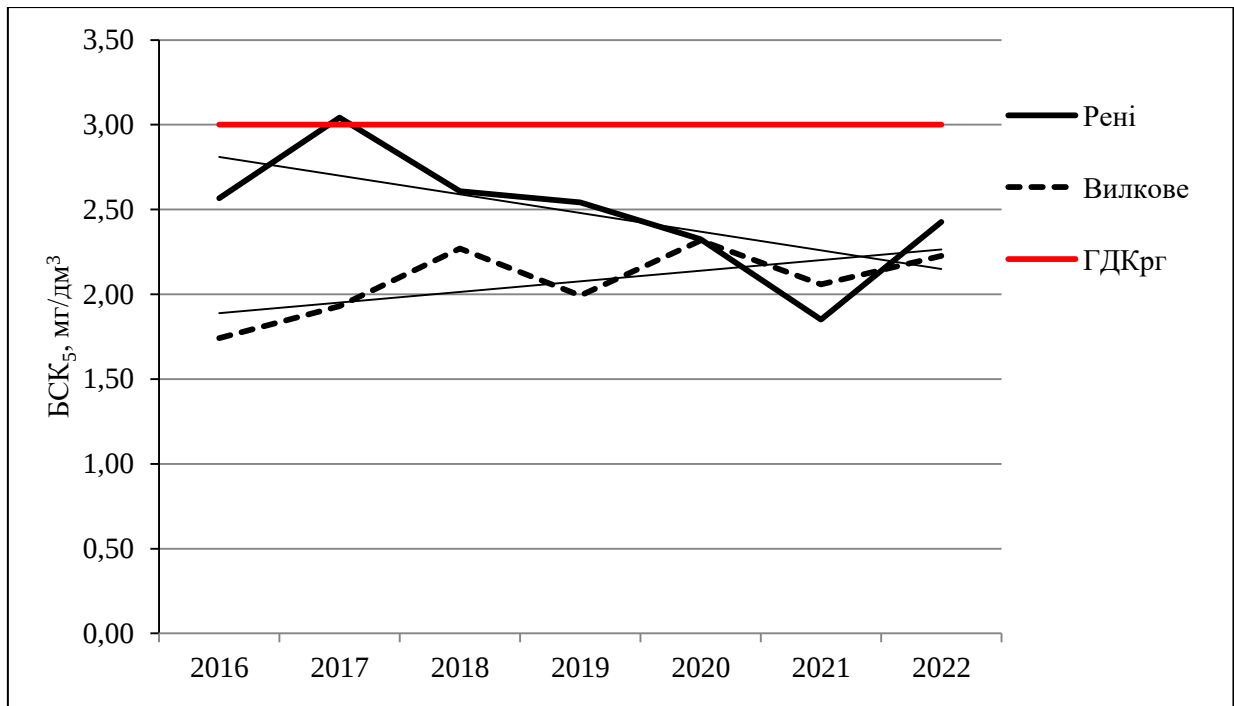


Рисунок 5.11 - Динаміка концентрацій БСК₅ в межах пунктів спостереження р. Дунай – м. Рені та р. Дунай – м. Вилкове (2016-2022 рр.)

До завислих речовин відносять частки глини, дрібного піску, мулу, планктонних організмів, решток водних рослин. Концентрація завислих речовин зумовлюється сезонними факторами, режимом стоку, ерозією ґрунтів і гірських порід, помутнінням донних відкладів, продуктами метаболізму та розкладу гідробіонтів, скидами стічних вод.

«Завислі речовини спричиняють замулювання водних об'єктів, впливають на прозорість води, проникнення світла та температуру, склад і розподіл відкладень та швидкість осадоутворення, адсорбцію токсичних речовин, сприяють сорбції вірусів на частках глини та перенесенню їх течією води». Все це може негативно вплинути на життєдіяльність гідробіонтів. Концентрації завислих речовин не нормуються для об'єктів рибогосподарського призначення, але в табл.5.1 надається інформація по оцінюванню стану водних об'єктів за вмістом цього показника.

Концентрації завислих речовин в створі м. Вилкове на протязі періоду дослідження були практично весь час вищими, ніж в створі м. Рені.

Таблиця 5.1 – Оцінювання стану водних об’єктів за гідрофізичними показниками [19]

Класи якості води	Розряди якості води	Гідрофізичні показники		
		Завислі речовини, мг/дм ³	Прозорість (за диском Секкі), м	Забарвлення за Рт-Со шкалою, град.
1. Гранично чиста	1 Гранично чиста	менше 5	понад 3	менше 10
2. Чиста	2а Дуже чиста	5-9	0,75-3,0	10-20
	2б В цілому чиста	10-14	0,55-0,7	21-30
3. Задовільно чиста	3а Достатньо чиста	15-20	0,45-0,5	31-40
	3б Слабо забруднена	21-30	0,35-0,4	41-50
4. Забруднена	4а Помірно забруднена	31-50	0,25-0,3	51-60
	4б Сильно забруднена	51-100	0,15-0,2	61-80
5. Брудна	5а Брудна	101-300	0,05-0,1	81-100
	5б Дуже брудна	понад 300	менше 0,05	понад 100

Це підтверджується графіком (рис.5.12), з якого видно, що середньорічний вміст речовини на межі з Румунією змінювався від 12,4 мг/дм³ (2022 р.) до 44,8мг/дм³ (2019 р.), а в гирловій частині – від 15,6 мг/дм³ (2022 р.) до 66,6мг/дм³ (2016 р.). Тільки у 2017 році концентрації у м.Вилкове були меншими (28,6мг/дм³), ніж у м.Рені (31,3 мг/дм³). В цілому, вміст завислих речовин зменшується у часі в межах обох створів. За разовими пробами концентрації речовини змінювались у широкому діапазоні: 3 мг/дм³ (24.01.2017 р.) – 166 мг/дм³ (12.03.2018 р.) по м.Рені; 7,5 мг/дм³ (20.09.2017р.) – 257 мг/дм³ (19.07.2016 р.) по м.Вилкове. З цього слідує, що за даними табл.5.1 оцінка якості води р.Дунай – м.Рені коливалась від «гранично чистої» до «брудної», а р.Дунай – м.Вилкове – від «дуже чистої» до «брудної».

За прозорістю (табл.5.1) якість води в межах верхнього пункту спостереження змінювалась від «помірно забрудненої» (0,29 м – 06.02.2017р.) до «дуже брудної» (0,03м–12.03.2018 р.), як і в нижньому створі (0,29 м–21.07.2017; 18.12.2017 р. та 0,03 м–19.07.2016 р.; 18.10.2016 р.).

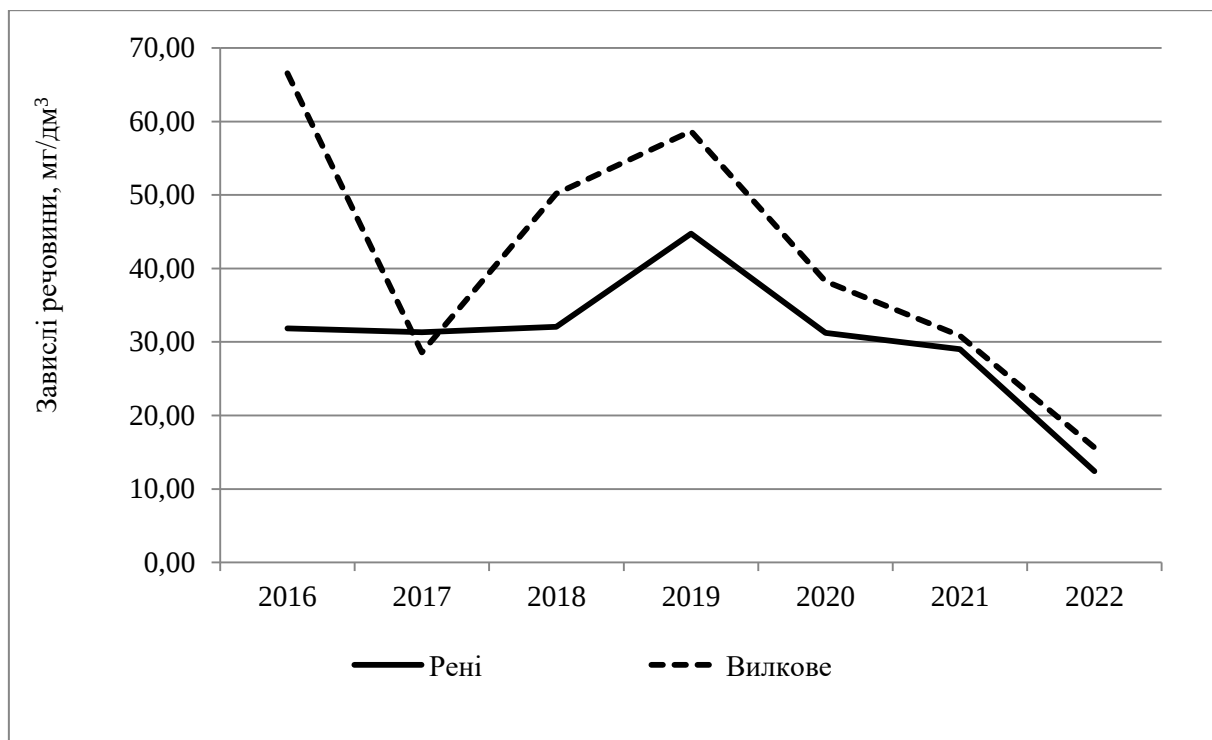


Рисунок 5.12 - Динаміка концентрацій завислих речовин в межах пунктів спостереження р. Дунай – м. Рені та р. Дунай – м. Вилкове (2016-2022 рр.)

6 ХАРАКТЕРИСТИКА ЗМІН У ЧАСІ ПОКАЗНИКІВ АЗОТУ ТА ФОСФОРУ

Біогенні речовини (елементи) відіграють значну роль у функціонуванні життєдіяльності водних організмів. «До них належать мінеральні сполуки азоту (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфору (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), кремнію (HSiO_3^- , SiO_3^{2-}), заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}) і сполуки деяких мікроелементів»[20]. Вони необхідні для харчування ними фотосинтезуючих організмів.

До азотовмісної групи належать азот амонійний, азот нітритний та азот нітратний.

Джерела надходження амонію сольового у поверхневій воді в першу чергу пов'язані зі скидами стічних вод від тваринницьких ферм, скидами побутових стічних вод міст та селищ. Також амоній може потрапляти в водойми зі стічними водами харчової, лісохімічної та хімічної промисловостями, поверхневим стоком з сільськогосподарських угідь, в яких містяться амонійні добрива. Токсичність амонію збільшується з підвищенням рН.

У поверхневих водах амонійний азот утворюється на першій стадії мінералізації азотовмісних амонійних речовин.

Середньорічні концентрації NH_4 у воді р.Дунай – м.Рені змінювались від 0,046 мг/дм³ (2017 р.) до 0,371 мг/дм³ (2021 р.), тобто знаходились в межах нормативу, оскільки він дорівнює 0,39 мг/дм³ для об'єктів рибогосподарського призначення (рис.6.1). Разові значення проб води коливались у більш значних межах: від 0 мг/дм³ (28.10.2019 р. та 25.11.2019р.) до 1,05 мг/дм³ (28.08.2022 р.). Максимальне значення складало 2,69ГДКрг. Взагалі, у 14,46% проб концентрація азоту аміаку перевищувала граничнодопустимий рівень, у 85,54% проб – знаходилась в межах ГДКрг.

В районі пункту спостереження р.Дунай – м.Вилкове вміст азоту амонійного за середньорічними даними також був найменшим у 2017 році

(0,047 мг/дм³). У 2021 році цей показник був найбільшим (0,453 мг/дм³) і перевищував норматив в 1,16 разів. Дані строкових вимірів змінювались від 0мг/дм³ (28.10.2019 р. та 25.11.2019 р.) до 1,1 мг/дм³ (22.06.2022 р.). Концентрації вищі за ГДК для водойм рибогосподарського призначення зафіксовані у 13,92% спостережень, нижче межі ГДКрг – у 86,08% проб.

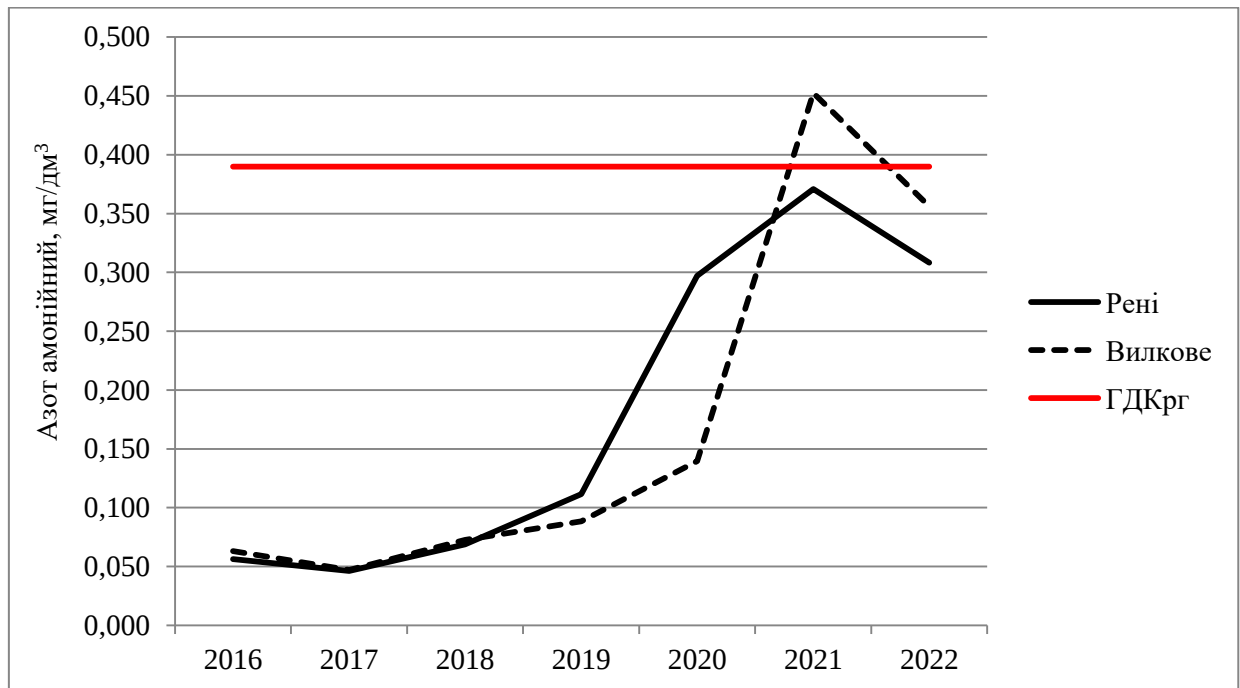


Рисунок 6.1– Розподіл у часі концентрацій азоту амонійного в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022рр.)

Попередні графіки можна представити по роках у вигляді діаграми, яка характеризує відсотковий вміст азоту амонійного в межах створів (рис. 6.2; 6.3).

Видно, що в пункті спостереження м.Рені найбільший вміст даної форми азоту спостерігався у 2020, 2021 та у 2022 рр. У відсотках його вміст практично однаковий в ці роки, але, все ж таки найбільше значення було у 2021 році – 29,42%. Аналогічна номограма побудована і для нижнього створу

(рис.6.3). Вміст азоту амонію зростає поступово і найбільші значення спостерігаються у 2021-2022 роках (37,1% та 29,2% відповідно).

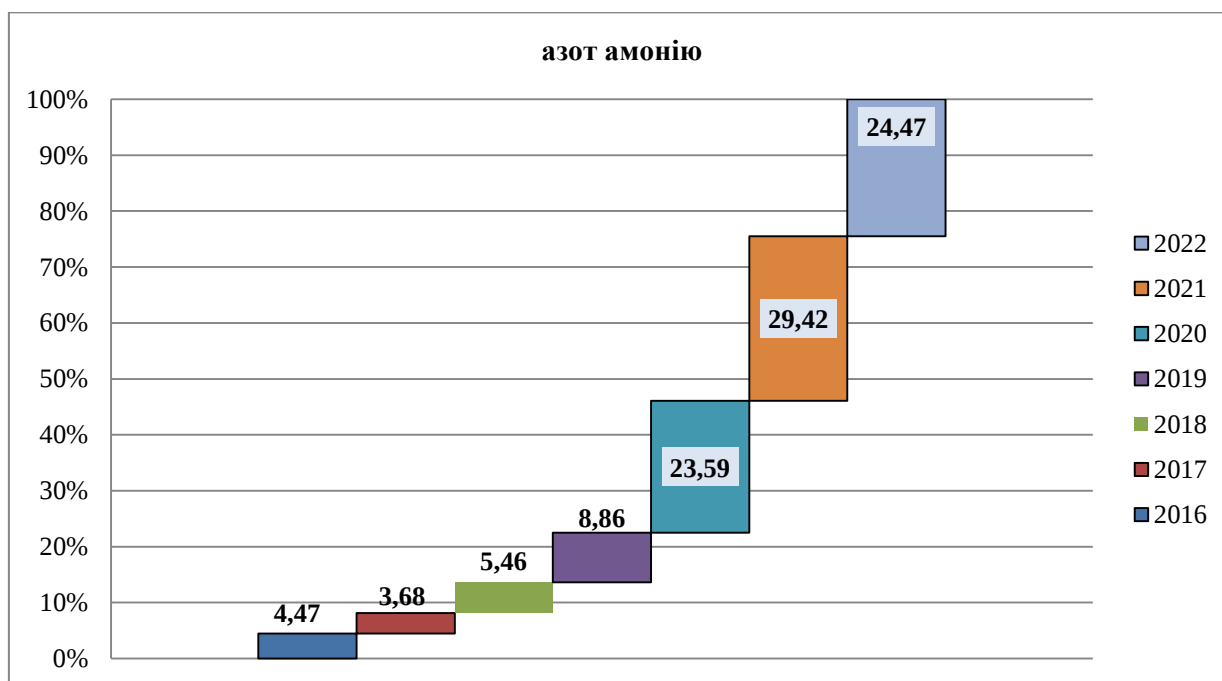


Рисунок 6.2 - Відсотковий вміст азоту амонійного від його загальної суми за період дослідження в пункті спостереження р.Дунай – м.Рені

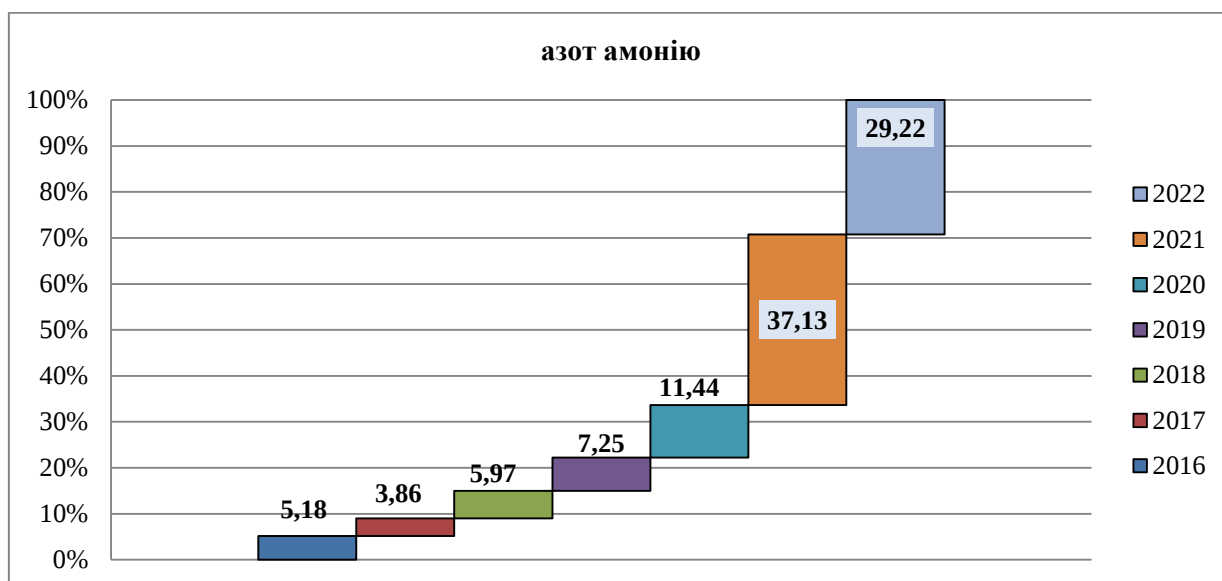


Рисунок 6.3 - Відсотковий вміст азоту амонійного від його загальної суми за період дослідження в пункті спостереження р.Дунай – м.Вилкове

«Нітрити являються проміжною формою у ланцюзі бактеріальних процесів окислення амонію до нітратів (нітрифікація – в аеробних умовах) і, навпаки, відновлення нітратів до азоту та аміаку (денітрифікація – при нестачі кисню). У поверхневих водах нітрити знаходяться у розчинній формі».

Розподіл у часі концентрацій азоту нітритів в пунктах спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове наведений на рис. 6.4. Можна бачити, що середньорічні концентрації зростають в межах обох створів. Біля м.Рені з 2016 по 2020 рік концентрації знаходились нижче за гранично-допустимий норматив (0,02мг/дм³). Потім відбулось різке зростання і у 2022 році концентрація була найбільшою (0,048 мг/дм³) за період дослідження і дорівнювала 2,4ГДКрг.

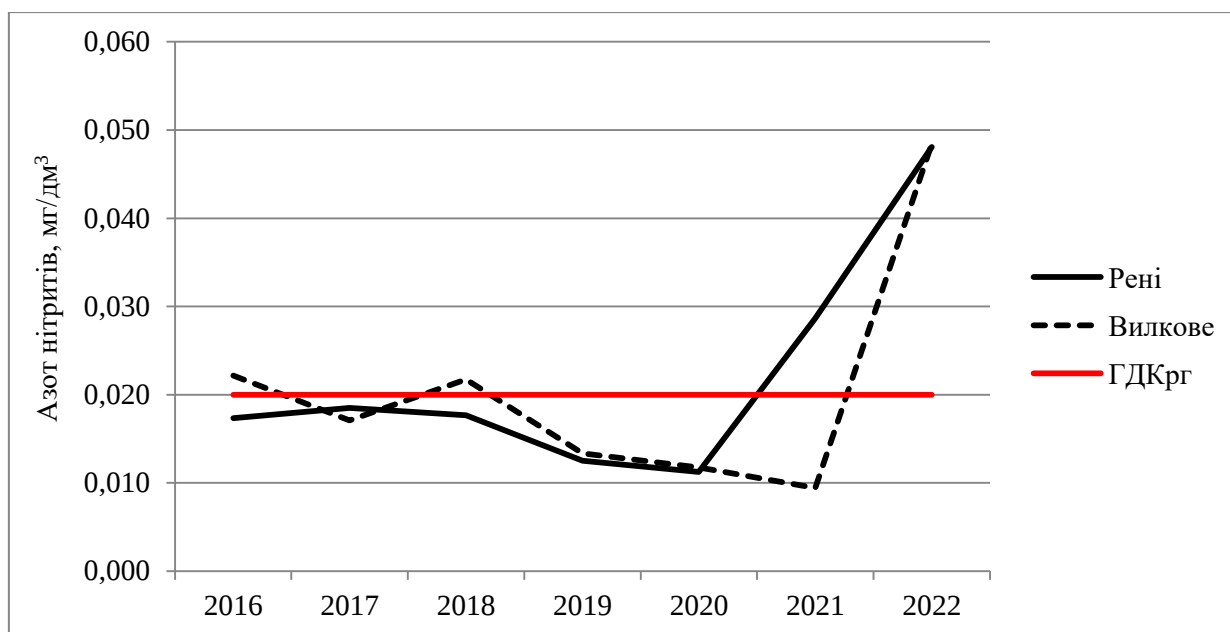


Рисунок 6.4 – Розподіл у часі концентрацій азоту нітритів в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022рр.)

В районі м.Вилкове перевищення рибогосподарської ГДК спостерігалось тричі: у 2016, 2018 та 2022 роках. Причому, у 2022 році, як і у верхньому створі, середньорічна концентрація була найбільшою і

дорівнювала $0,048 \text{ мг/дм}^3$. За даними разових спостережень було з'ясовано, що в обох створах мінімальна концентрація за період дослідження дорівнювала 0 мг/дм^3 (28.10.2019р. та 25.11.2019 р.), а максимальна: в м.Рені - $0,23 \text{ мг/дм}^3$ (17.10.2022 р.), в м.Вилкове – $0,14 \text{ мг/дм}^3$ (17.10.2022 р.).

На протязі 2016-2022 років концентрації вмісту азоту нітритів знаходились в межах ГДКрг у 25,3 % проб в м.Рені та у 32,9 % проб в м.Вилкове; дорівнювали нормативному значенню відповідно у 8,4% та у 6,3% і були нижчими за ГДКрг у 66,3% та 60,8% випадків.

У вигляді гістограми розподіл азоту нітритного по роках в межах обох створів показаний на рис. 6.5 (у відсотках від його вмісту за період дослідження). Вони наглядно представляють отримані результати: в м.Рені поступове зменшення даної форми азоту до мінімального значення у 2020 році (7,31%) і подальше значне зростання у 2021 (18,61%) та 2022 роках (31,23%). В пункті м.Вилкове мінімальний вміст азоту нітритного був у 2021 році (6,54%). У наступному , 2022 році, спостерігалось зростання даного біогенного елементу у 5,15 разів (33,65% від загального вмісту).

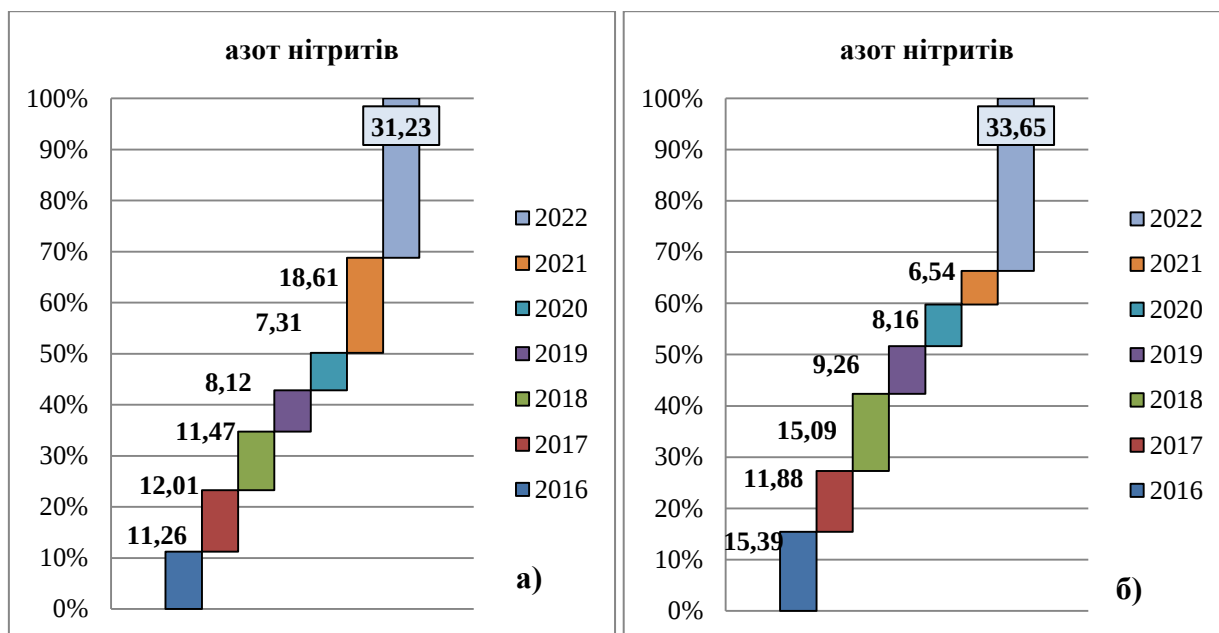


Рисунок 6.5 - Розподіл азоту нітритного по роках в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені (а) та р.Дунай – м.Вилкове (б) (2016-2022рр.) (у відсотках від його вмісту за період дослідження)

«Нітрати у воді зустрічаються доволі часто. Вони можуть потрапляти у поверхневі водойми за рахунок внутрішньо-водоёмових процесів нітрифікації амонійних іонів під дією нітрифікуючих бактерій, з атмосферними опадами, скидами промислових і побутових стічних вод. Також джерелом їх значного надходження у поверхневі водойми можуть стати навколишні ґрунти, на яких нераціонально і в надмірній кількості використовують азотні мінеральні добрива. Пониження концентрацій нітратів пов'язане зі споживанням їх фітопланктоном і денітрифікуючими бактеріями. Частково нітрати поглинаються водними рослинами. У поверхневих водах вони знаходяться в розчинній формі».

Графіки зміни нітратів у часі представлені на рис.6.6. На протязі всього періоду дослідження їх концентрації значно менше за рибогосподарські ГДК в обох створах ($\text{ГДК}_{\text{рг}}=9 \text{ мг/дм}^3$). Як і попередні форми азоту, концентрації нітратів значно збільшуються у 2021-2022 роках. Середньорічні концентрації в пункті м.Рені змінювались від $0,685 \text{ мг/дм}^3$ (2021 р.) до $4,29 \text{ мг/дм}^3$ (2022 р.), а в пункті м.Вилкове – від $0,87 \text{ мг/дм}^3$ (2019 р.) до $3,608 \text{ мг/дм}^3$ (2022 р.). За весь період спостереження максимальний вміст у верхньому створі був зафіксований 07.02.2022 р. ($6,4 \text{ мг/дм}^3$), а в нижньому – 17.01.2022 р. ($6,1 \text{ мг/дм}^3$).

Оскільки концентрації азоту нітратів в межах обох створів мало відрізняються, то його вміст був представлений у вигляді діаграми тільки по м.Рені (рис.6.7). З 2016 по 2021 роки середньорічні концентрації мало змінювались у часі і їх вміст варіював від 7,02% (2021 р.) до 11,2% (2016 р.). У 2022 році відбулося зростання вмісту азоту нітратів більш, ніж у 6 разів (43,9%). Це може бути пов'язане з якоюсь аварійною ситуацією. В м.Вилкове найменший вміст азоту нітратного дорівнював 8,67 % у 2019 році. Найбільший також спостерігався у 2022 році і склав 35,8% від загального вмісту за період дослідження.

В загалі, слід звернути увагу, що всі форми азоту зростають у часі і їх максимальний вміст в обох пунктах спостерігається у 2021-2022 роках.

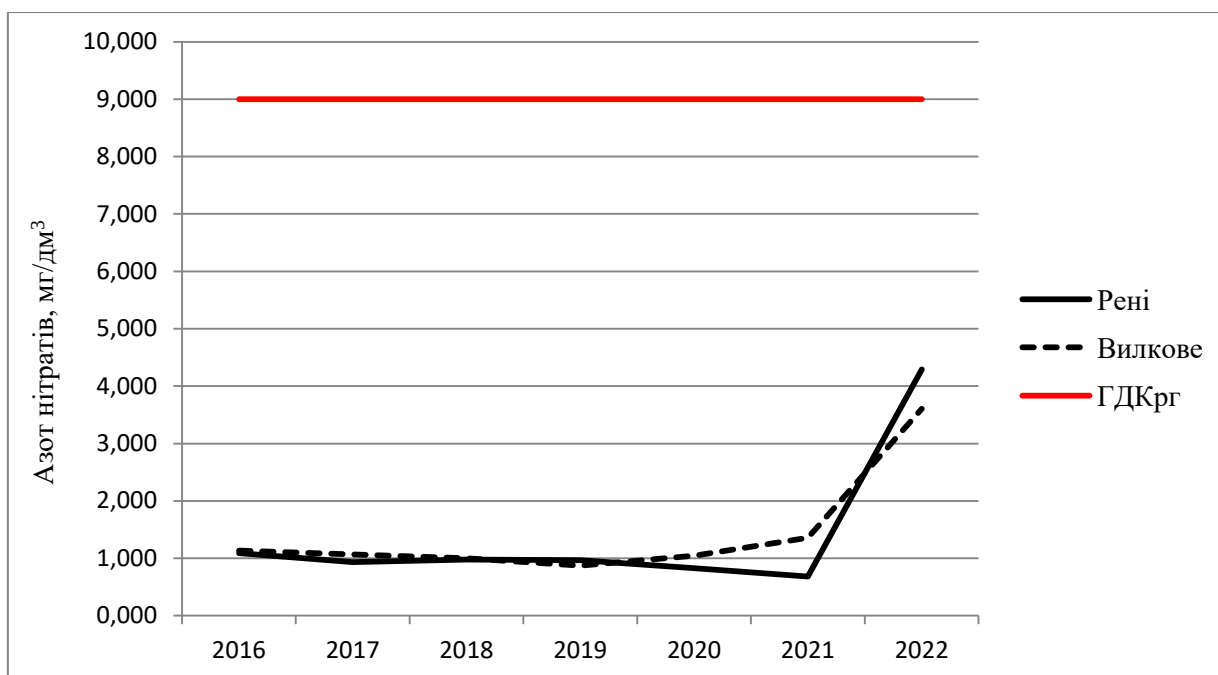


Рисунок 6.6 – Розподіл у часі концентрацій азоту нітратів в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022рр.)

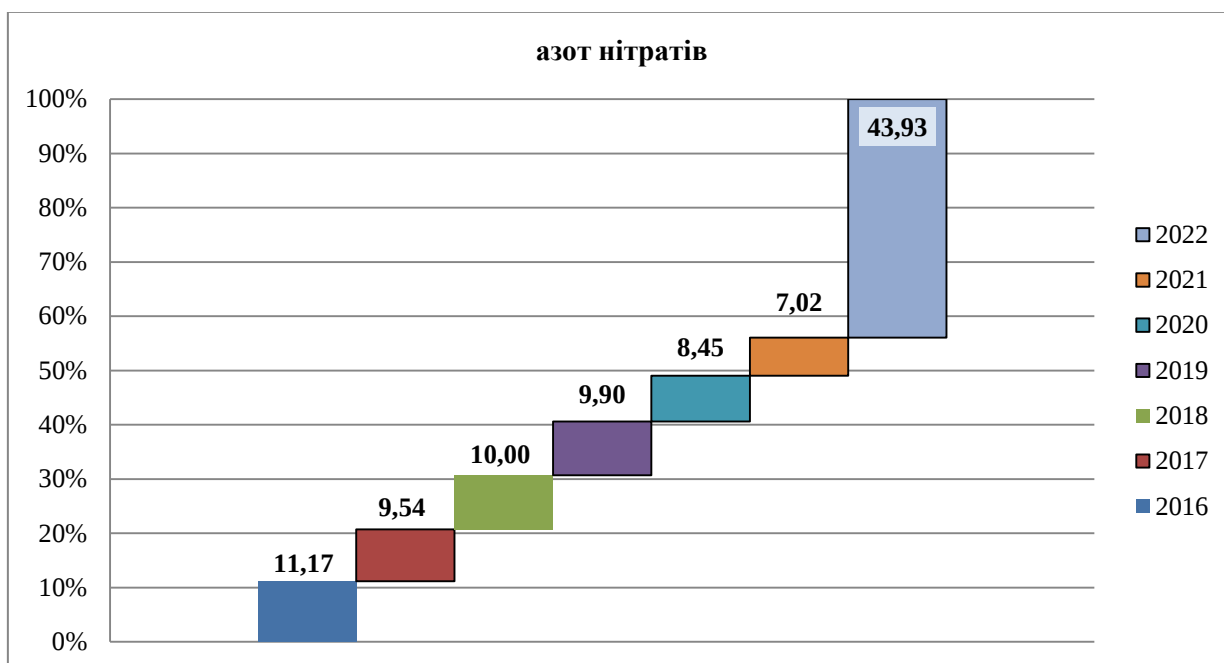


Рисунок 6.7 – Відсотковий вміст азоту нітратів на протязі періоду спостереження в пункті р.Дунай – м.Рені

За досліджуваний період домінуюче значення мали нітратні іони, відносна частка яких у середньому по пункту спостереження р.Дунай – м.Рені складала 87,4 %. Амонійна та нітритна форми азоту становили відповідно 11,3 та 1,4 % (рис. 6.8)

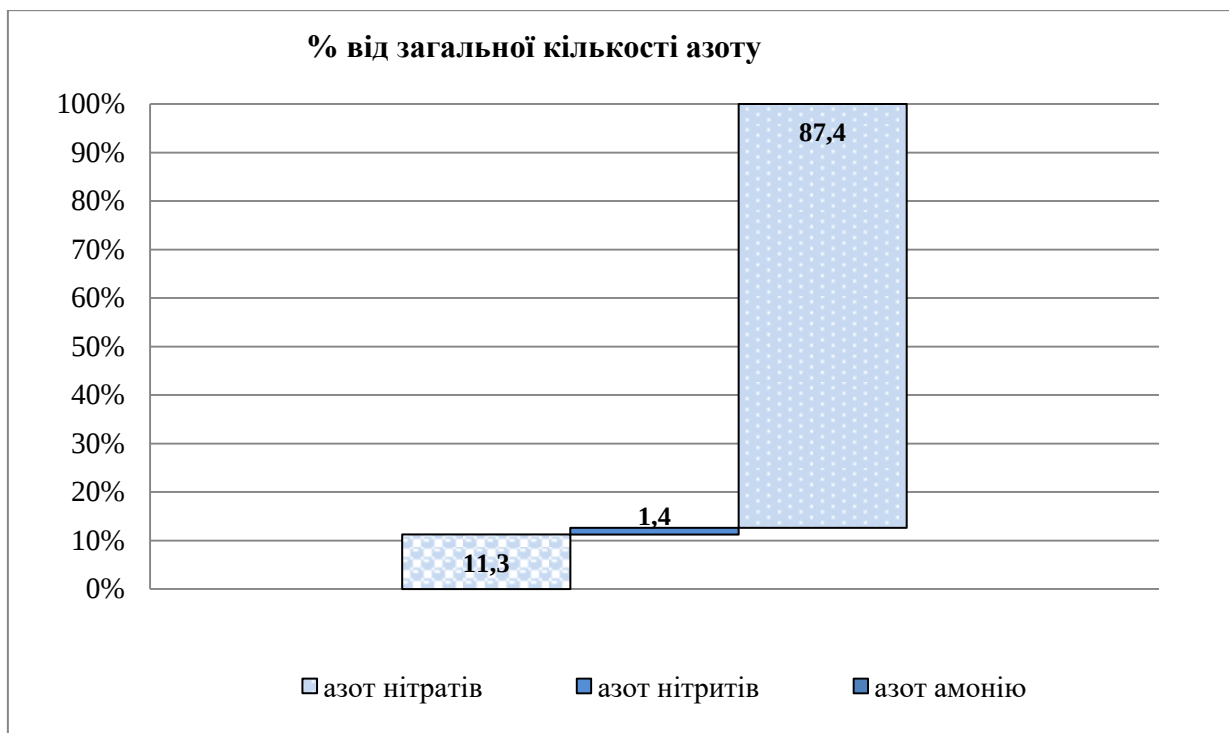


Рисунок 6.8 - Відносна частка вмісту різних форм азоту за період 2016-2022рр. в пункті спостереження р.Дунай - м.Рені

На рис.6.9 показана відносна частка вмісту різних форм азоту по створу м.Вилкове, як середньоарифметичне значення за період 2016-2022 рр . Як і у верхньому створі переважає нітратна форма азоту (88,1%), потім азот амонійний (10,6%) та нітритний азот (1,3%).

Фосфати можуть потрапляти у поверхневі води різними шляхами: наприклад, з промисловими відходами, побутовими стічними водами, які містять синтетичні миючі засоби, а також з орних земель, в яких застосовувались суперфосфатні добрива. Фосфати сприяють росту рослин і водоростей, збільшенню кількості фітопланктону та зоопланктону (тобто

евтрофікації водойм), збільшенню відмерлої біомаси. Фосфати зазвичай малотоксичні і для об'єктів рибогосподарського призначення не нормуються.

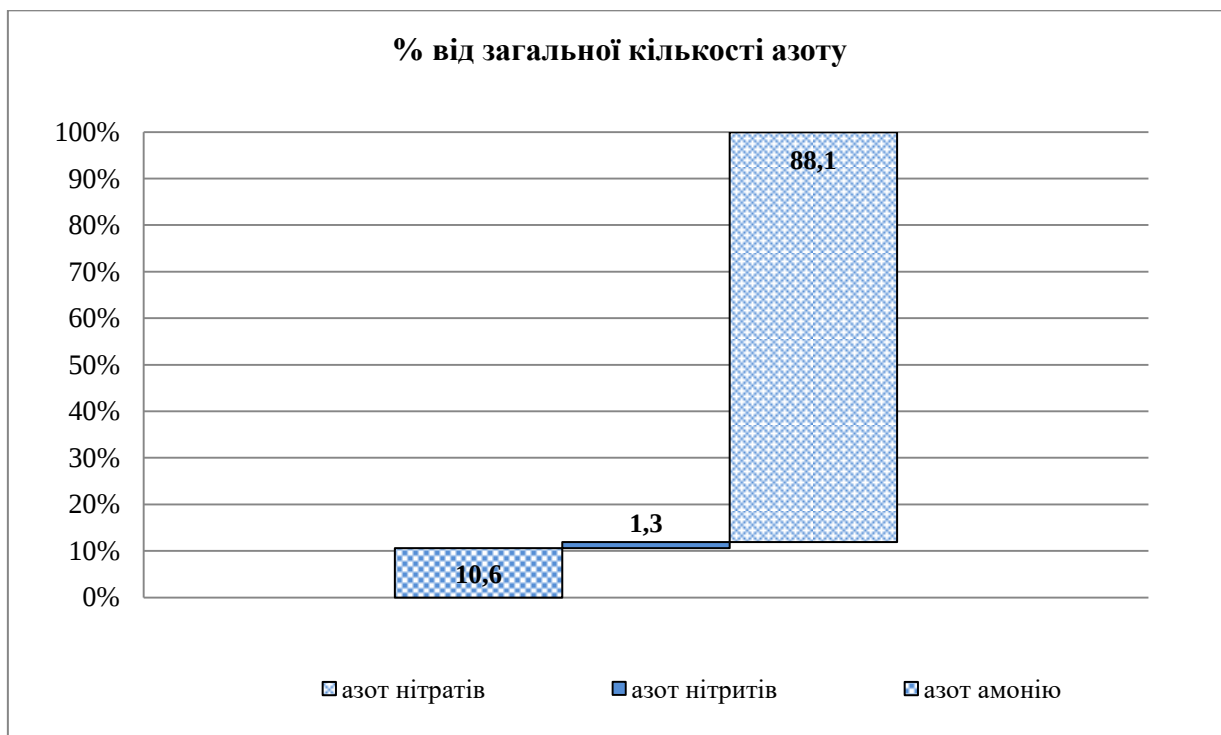


Рисунок 6.9 - Відносна частка вмісту різних форм азоту за період 2016-2022рр. в пункті спостереження р.Дунай - м.Вилкове

Розподіл середньорічних концентрацій фосфатів у часі наведений на рис. 6.10. В пункті спостереження р.Дунай – м.Рені вміст фосфатів коливався від 0,05 мг/дм³ (2018 р.) до 0,195 мг/дм³ (2022 р.), а в пункті р.Дунай – м.Вилкове – від 0,041 мг/дм³ (2018 р.) до 0,405 мг/дм³ (2022 р.). По графіках можна судити, що з 2020 року збільшення концентрацій даної речовини в нижньому створі відбувалось в межах української території.

Мінімальні концентрації фосфатів спостерігаються навесні і влітку, максимальні – восени і взимку. Але, наприклад, максимальні значення за період дослідження в верхньому створі були 07.02.2022 р. (0,37 мг/дм³) та 20.06.2022 і 11.07.2022 р. (0,3 і 0,29 мг/дм³ відповідно), тобто, мабуть були додаткові потрапляння фосфатів у воду річки. Аналогічна ситуація

спостерігалась в 2019 та 2021 рр. Найменші концентрації фосфатів зафіксовані 02.05.2018 р. та 08.08.2017 р. (0,16 та 0,17 мг/дм³ відповідно).

В пункті спостереження р.Рені – м.Вилкове разові концентрації змінювались в більш широких межах: від 0,009 мг/дм³ (26.06.2017 р.) до 1,2мг/дм³ (17.01.2022 р.).

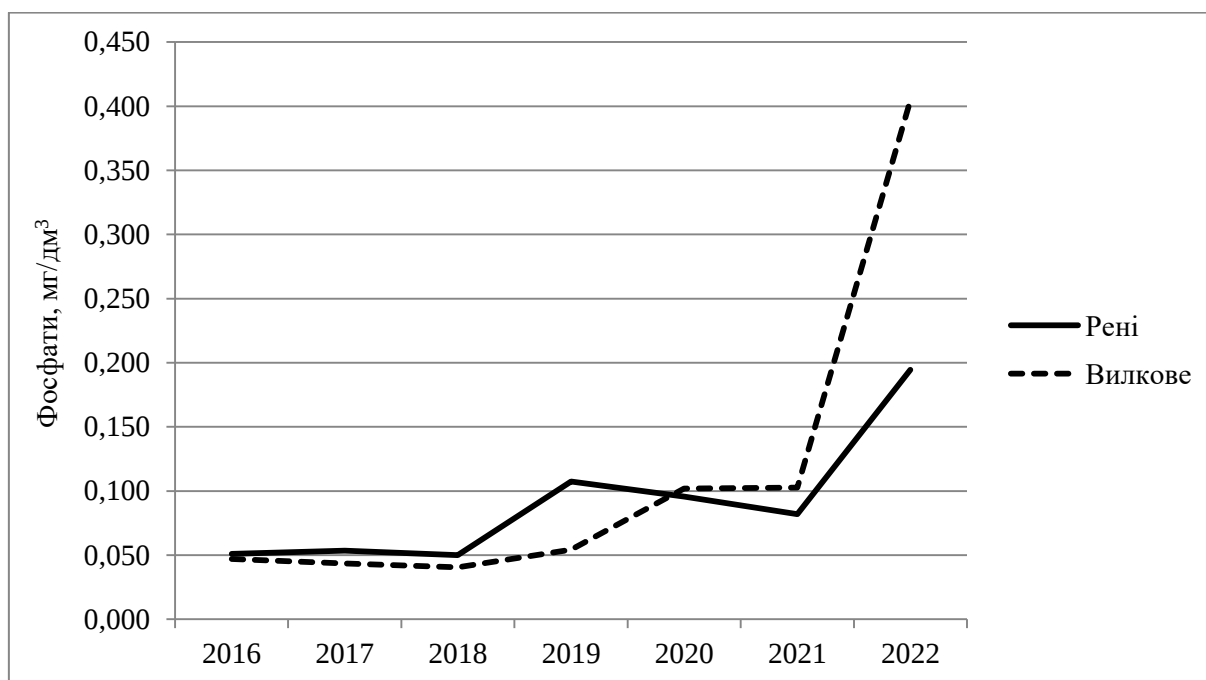


Рисунок 6.10 – Розподіл у часі концентрацій фосфатів в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022рр.)

Відсоткові зміни вмісту фосфатів в воді річки біля м.Рені за період дослідження показані на рис.6.11. Значне зростання кількості речовини відбувалось з 2017 року і у 2022 році його максимальний вміст дорівнював 30,69%. В нижньому ж створі максимальний вміст у 2022 році склав більш ніж 50% від загального (рис.6.12).

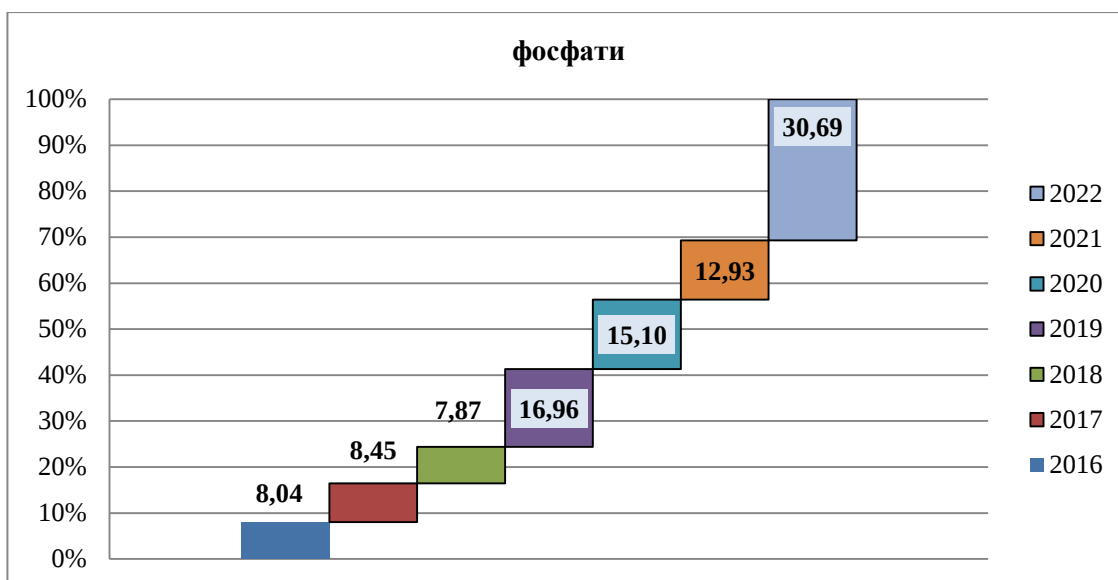


Рисунок 6.11 – Відсотковий вміст фосфатів на протязі періоду спостереження в пункті р.Дунай – м.Рені

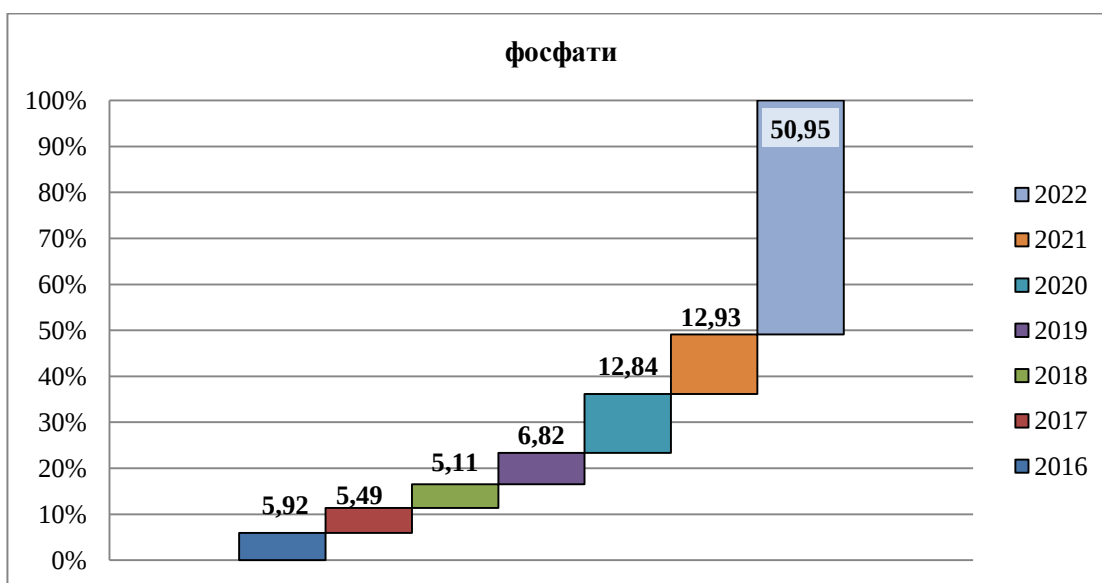


Рисунок 6.12 – Відсотковий вміст фосфатів на протязі періоду спостереження в пункті р.Дунай – м.Вилкове

7 ПРОСТОРОВО-ЧАСОВІ ЗМІНИ СПЕЦИФІЧНИХ РЕЧОВИН ТОКСИЧНОЇ ДІЇ

В межах пунктів дослідження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове спостереження проводились за вмістом фенолів, синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР), нафтопродуктами, марганцем, залізом загальним за період 2016-2022 рр., а за цинком, хромом, міддю – за 2016-2021 рр. Всі показники на графіках приведені у кратності перевищення концентрацій над відповідною ГДК_{рг}.

«За підрахунками спеціалістів ООН Дунай «транспортуює» щорічно в Чорне море до 206 тис. тони нафти, 12 тис. тонн цинку, 4,5 тис. тонн свинцю, 2,2 тис. тонн фенолу, 1,5 тис. тонн хрому, 2 тис. тонн миш'яку, 200 тонн кадмію, 80 тонн ртуті» [21].

«Одним із проявів антропогенного впливу на екосистему є присутність у воді різних типів водоймищ таких токсикантів як важкі метали, які мають значний вплив на життєдіяльність представників водного біоценозу. В процесі життєдіяльності рослини використовують макро- і мікроелементи, наприклад ферум, цинк, мідь, свинець, кадмій та інші. Надходження надлишкової кількості елементів у рослинний організм порушує рівновагу між мікро- і макроелементами, що призводить до пригнічення біохімічних процесів» [22].

Важкі метали можуть потрапляти у воду з різних джерел. По-перше, це атмосферне надходження, особливо у промислово розвинених районах. По-друге, це надходження з міськими стічними водами. Значна їх кількість надходить разом зі стічними водами промислових підприємств. Третє джерело – це мінеральні добрива. Таким чином, окрім промисловості, важливим джерелом забруднення навколишнього природного середовища важкими металами є сільськогосподарська діяльність, зокрема агротехнічні заходи, пов'язані з внесенням мінеральних добрив, які з поверхневим стоком потрапляють в річкову мережу.

На рис.7.1 приведені дані по перевищенню ГДК_{рг}. концентрацій цинку в воді Дунаю.

Середньорічні концентрації в обох створах зростають у часі до максимального значення в 2019 році, потім різко зменшуються. Можна вважати, що було антропогенне забруднення. Перевищення нормативу дорівнює 4,28ГДК_{рг} по м.Рені та 4,8ГДК_{рг} в м.Вилкове. За разовими даними найбільші показники за час вимірювання були зафіксовані: в м.Рені – 105мкг/дм³ (03.12.2019 р.); в м.Вилкове – 126 мкг/дм³ (ГДК=10мкг/дм³). Хід змін у часі майже синхронний, но можна бачити, що на території України в період 2018 по 2020 рр. були додаткові потрапляння цинку в воду Дунаю.

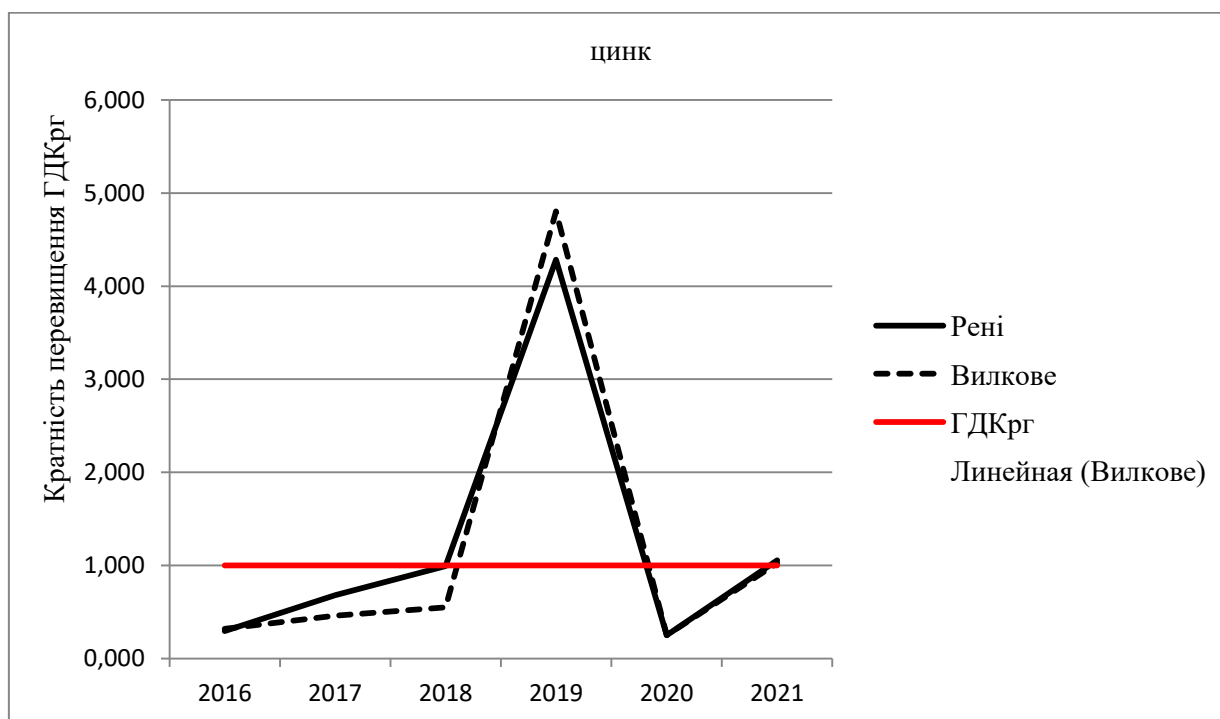


Рисунок 7.1 - Графіки перевищення концентрацій цинку над ГДК_{рг} (0,01 мг/дм³) в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2021 рр.)

Концентрації міді в воді річки були вищими за ГДК для об'єктів рибогосподарського призначення в обох створах за період спостереження

(рис.7.2). Вміст міді був постійним на протязі 2016-2018 рр. (5ГДК_{рг}) і досяг максимального значення у 2019 році – 6,87ГДК_{рг} в районі м.Рені та 7,26ГДК_{рг} біля м.Вилкове. Найменше середньорічне значення перевищувало норматив в 1,5 разів в обох пунктах (2020 р.).

Максимальні разові концентрації зафіксовані в м.Рені 10.06.2019 р. (9,09мкг/дм³), 03.12.2019р. (9,43 мкг/дм³) і 18.10.2021 р. (9,0 мкг/дм³); в м.Вилкове -19.06.2019 р. (17,2 мкг/дм³) та 01.11 2021 р. (11 мкг/дм³). Хід речовини практично синхронний, але більші концентрації міді спостерігались в гирловій частині. Відзначається зменшення вмісту міді в воді р. Дунай у часі.

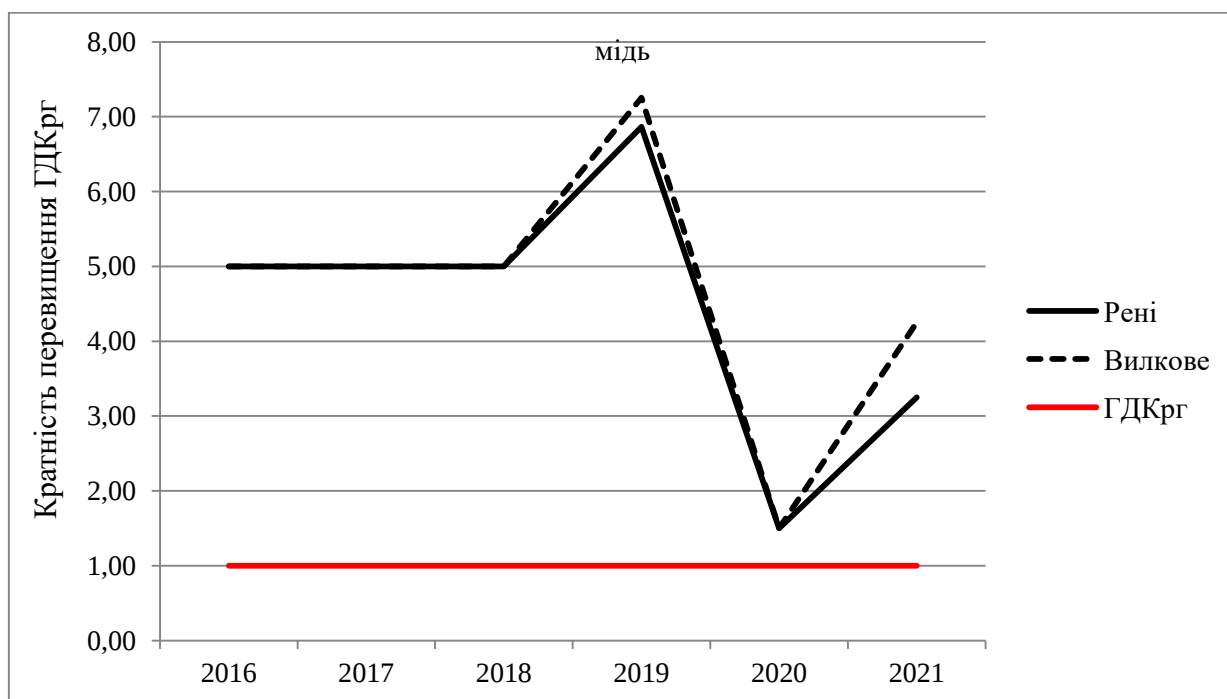


Рисунок 7.2 - Графіки перевищення концентрацій міді над ГДК_{рг} (0,001 мг/дм³) в межах пунктів спостереження р. Дунай – м. Рені та р. Дунай – м. Вилкове (2016-2021 рр.)

Динаміка розподілення хрому в воді р. Дунай представлена на рис.7.3. Найбільший вміст хрому (середньорічні показники) за період 2016-2022 рр. був в м. Рені у 2017 році і склав 4,0ГДК_{рг}. Єдина речовина, яка у 2019 році

мала найменші значення серед середньорічних показників речовин токсичної дії – це шестивалентний хром ($0,62 \text{ ГДК}_{\text{рг}}$ – м.Рені, $0,69 \text{ ГДК}_{\text{рг}}$ – м.Вилкове). Після цього концентрації хрому починають зростати, причому тепер його вміст вище у нижньому створі. В районі м.Вилкове найбільше перевищення нормативу спостерігалось у 2021 році – в 3,83 рази. Максимальне значення за весь період відбору проб води р.Дунай склало $6,4 \text{ мкг/дм}^3$ (08.08.2017 р.) в м.Рені та $19,0 \text{ мкг/дм}^3$ (06.12.2021 р.) в м.Вилкове ($\text{ГДК}_{\text{рг}} = 1 \text{ мкг/дм}^3$).

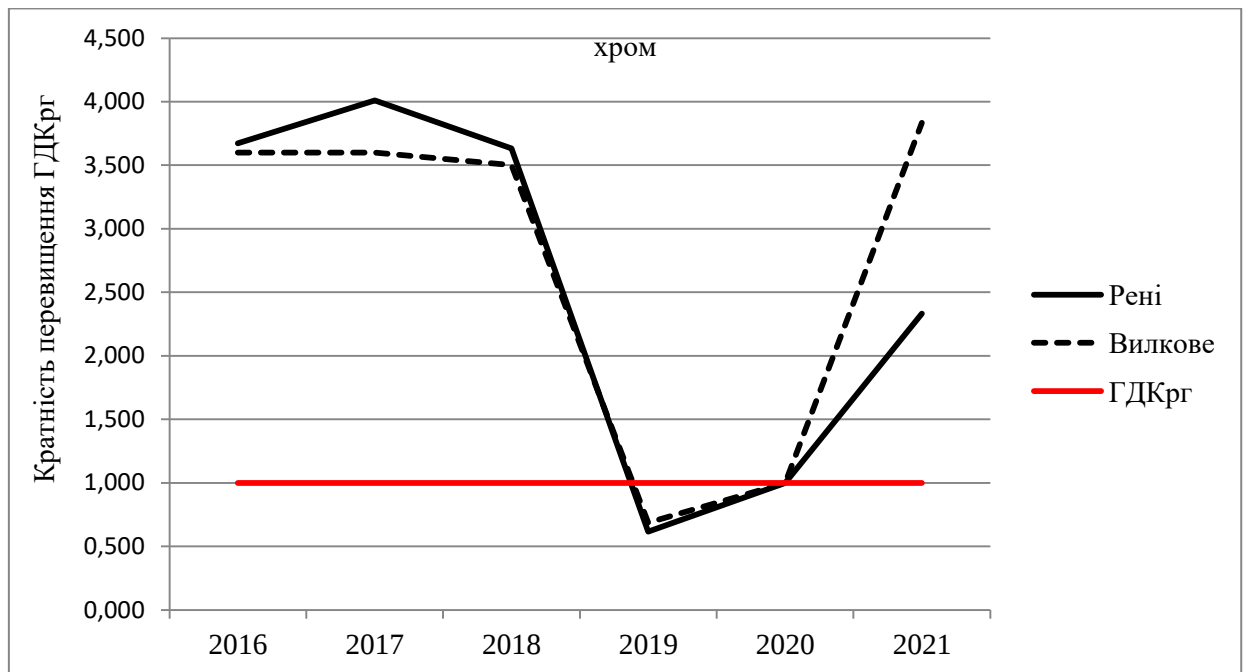


Рисунок 7.3 - Графіки перевищення концентрацій хрому над ГДК рг ($0,001 \text{ мг/дм}^3$) в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2021 рр.)

Концентрації загального заліза в воді р.Дунай на території Одеської області в цілому зростають у часі (рис.7.4). В 2016-2018 та 2022 роках вміст заліза був більшим біля м.Вилкове. Середньорічні концентрації в цьому пункті змінювались від $0,07 \text{ мг/дм}^3$ (2016-2017 рр.) до $0,32 \text{ мг/дм}^3$ (2019 р.) при $\text{ГДК}_{\text{рг}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$, тобто в цьому році норматив був перевищений в 3,2 рази. Концентрації заліза в пункті р.Дунай – м.Рені коливались в межах

0,05мг/дм³ (2016 р.) – 0,35 мг/дм³ (2019 р.) і отже значення у 2019 році дорівнювало 3,5ГДКрг. Зміни у часі відбувались синхронно, але, в 2022 році в верхньому створі концентрації знижуються, а в нижньому – зростають. Максимальні за період дослідження разові концентрації заліза загального на межі з Румунією досягали 0,85 мг/дм³ (08.01.2019 р.), в районі м.Вилкове - 1.04мг/дм³ (05.03.2019р.), що перевищувало норматив об'єктів рибогосподарського використання в 8,5 та 10,4 разів відповідно.

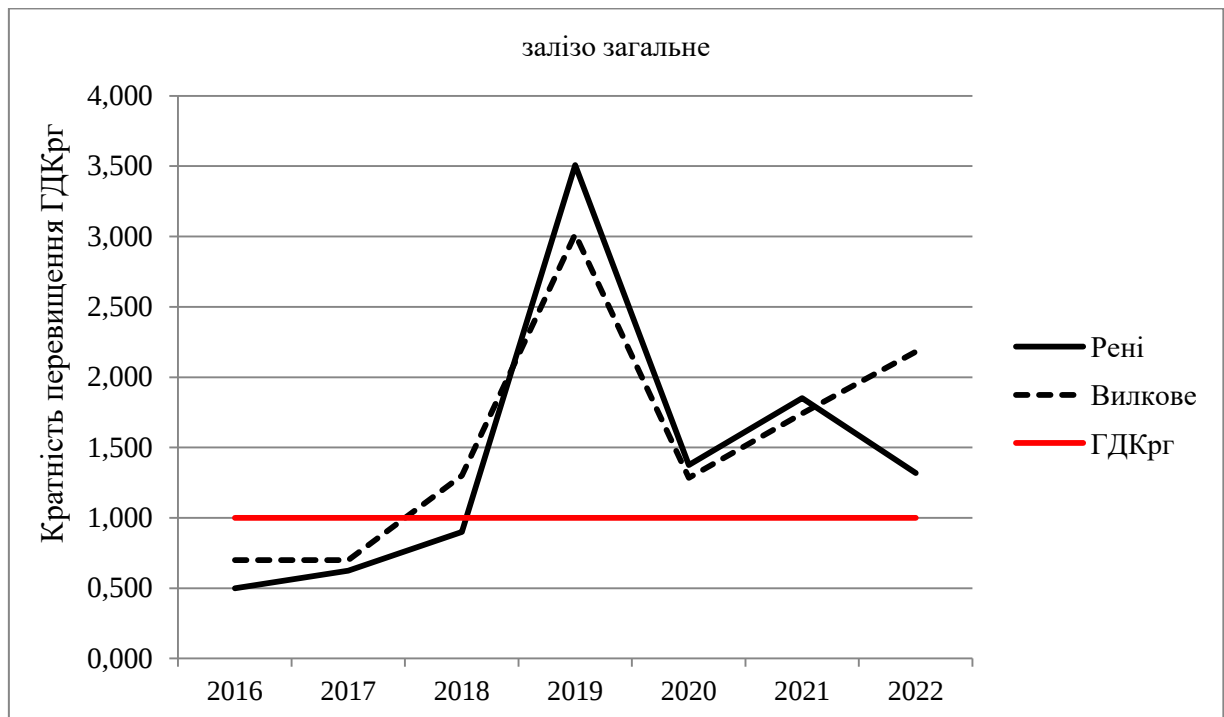


Рисунок 7.4 - Графіки перевищення концентрацій заліза загального над ГДКрг (0,1мг/дм³) в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

На рис.7.5 представлені графіки зміни вмісту марганцю в воді р.Дунай. Видно, що його середньорічні концентрації були вищими в м.Вилкове, ніж в м.Рені до 2020 року. Потім концентрації зрівнялись і з 2020 по 2022 роки дорівнювали 2,5 мкг/дм³ і були найменшими за період дослідження. Гранично-допустима концентрація марганцю становить 10 мкг/дм³, тобто

навіть ці значення у 2,5 разів перевищували ГДКрг. Найбільші значення вмісту марганцю були знов таки у 2019 році і становили в м.Рені –5,08 ГДКрг, в м.Вилкове – 6,9ГДКрг.

Концентрації разових вимірювань проб води Дунаю перевищували нормативне значення в 15 разів в обох створах: 22.11.2016 р. в пункті м.Рені та 18.10.2016 і 17.01.2019 р. в пункті м.Вилкове.

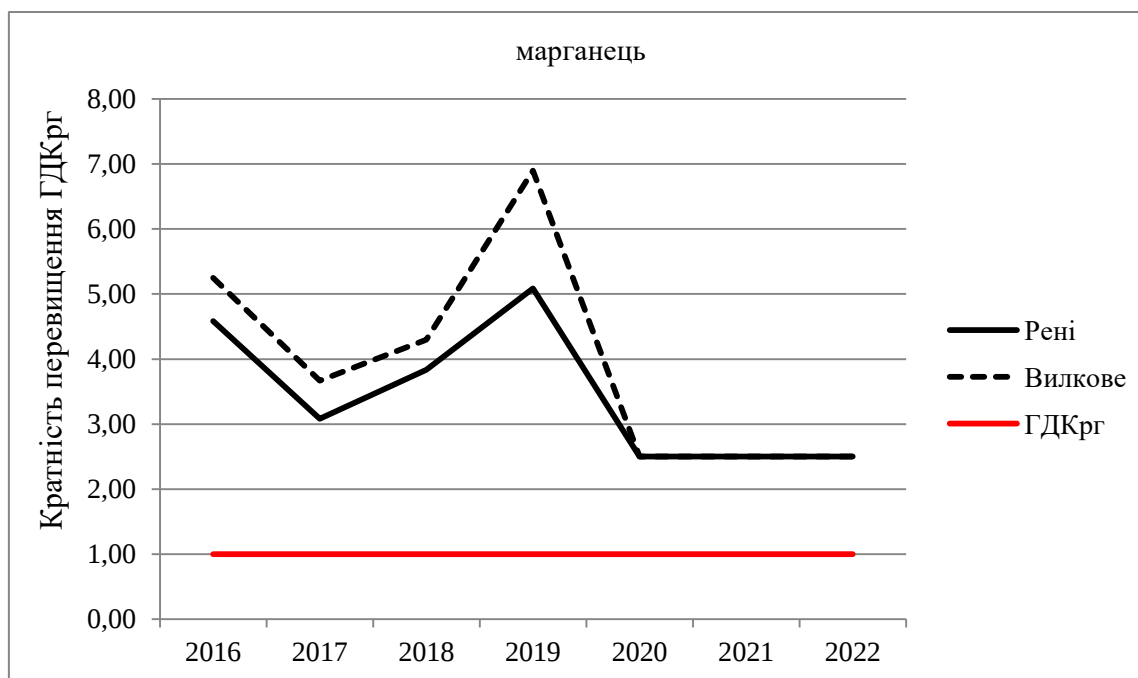


Рисунок 7.5 - Графіки перевищення концентрацій марганцю над ГДКрг ($0,01\text{мг/дм}^3$) в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Доволі часто марганець використовують (у вигляді сплавів) в хімічній промисловості, при виробництві кормів для тварин і добрив. «У медицині як антисептичний засіб широко застосовують марганцевокислий калій, у вигляді водних розчинів - для полоскань, спринцювань, змазування виразкових і опікових поверхонь, промивань сечового міхура і сечовивідних шляхів. Останніми роками органічні сполуки марганцю використовуються в мінерально-вітамінних комплексах, біологічно активних добавках,

фармакологічних препаратах для лікування і профілактики різних захворювань (наприклад, у назальних спреях при лікуванні алергічного риніту). Радіоактивні ізотопи марганцю застосовують у дослідницьких цілях» [23]. «Він рідко згадується, бо часто його присутність приховується залізом, що спричиняє максимальний дискомфорт під час використання води» [24].

«Найменша кількість комплексних сполук марганцю виявляється у зимово-весняний період, а у літньо-осінній період – вміст комплексних сполук вищий, ніж гідратованих (вільних) іонів марганцю» [23].

За даними Мирошніченка [25] важкі метали вод Дунаю мають наступні характеристики, що впливають на фазове розподілення (табл.7.1).

Таблиця 7.1 - Біогеохімічні властивості важких металів [21]

Властивості	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn
Біохімічна активність	В	В	В	П	В
Токсичність	Н	П	П	П	П
Мінеральна форма поширення	В	П	Н	Н	Н
Органічна форма поширення	В	В	В	В	В
Тенденція до біоконцентрування	В	В	П	В	П
Розчинність сполук	П	П	В	П	В
Здібність до комплексоутворення	В	П	В	Н	В

В – висока, П – помірна, Н – низька [21]

З табл.7.1 видно, що такі елементи, як залізо, марганець, мідь та цинк, які знаходяться в воді р.Дунай мають високу біохімічну активність. Дані за нікелем відсутні. В основному, токсичність цих металів помірна, за виключенням заліза, токсичність якого - низька. Важливою характеристикою являється тенденція до біоконцентрування, тобто накопичення в живих організмах. Біоконцентрування - процес накопичення токсикантів тільки з води. Високою здатністю до накопичення володіють залізо, марганець, а наявність міді та цинку мають помірну тенденцію. В високих концентраціях важкі метали можуть нанести значну шкоду як водним біонтам, так і людині.

Параметрами, які впливають на забруднення природних вод і у значній мірі носять антропогенний характер, являються нафтопродукти, феноли, СПАР.

«Нафтопродукти належать до найпоширеніших і небезпечних речовин, які забруднюють природні води. Значні кількості нафтопродуктів потрапляють у природні води при перевезенні нафти водним шляхом, зі сточними водами промислових підприємств, особливо нафтодобувної та нафтопереробної промисловості, із господарсько-побутовими стічними водами» [21]. «У результаті процесів випаровування, сорбції, біохімічного та хімічного окислення концентрація нафтопродуктів у воді може суттєво знижуватись. Швидкість цих процесів залежить від складу нафтопродуктів, температурного режиму водного об'єкта, інтенсивності розвитку утилізаційних процесів за участю мікроорганізмів» [26].

На рис.7.6 приведені графіки перевищення концентрацій нафтопродуктів (НП) над нормативним значенням ($\text{ГДК}_{\text{рг}}=0,05 \text{ мг/дм}^3$). За середньорічними даними у більшості випадків вміст нафтопродуктів знаходився нижче гранично-допустимої концентрації для об'єктів рибогосподарського використання в межах обох пунктів дослідження. В районі м.Рені єдиний випадок перевищення $\text{ГДК}_{\text{рг}}$ спостерігався у 2019 році і дорівнював $1,48\text{ГДК}_{\text{рг}}$. В м.Вилкове концентрації були нижче і найбільше середньорічне значення склало $1,12 \text{ ГДК}_{\text{рг}}$ також у 2019 році. Але в цьому створі у 2020-2021 рр. значення вмісту нафтопродуктів дорівнювали нормативному. Найменші показники спостерігались у 2016-2018 рр. в обох пунктах. За строковими даними вимірювань концентрації НП коливались в районі м.Рені від $0,003 \text{ мг/дм}^3$ (28.08.2018 р.) до $0,13 \text{ мг/дм}^3$ (02.04.2019 р.); біля м.Вилкове від $0,003 \text{ мг/дм}^3$ (20.11.2018 р.) до $0,11 \text{ мг/дм}^3$ (02.04.2019 та 23.09.2019 р.). Максимальні значення перевищували $\text{ГДК}_{\text{рг}}$ відповідно в 2,6 та 2,2 рази. Взагалі, перевищення рибогосподарського нормативного значення в створі Рені спостерігалось у 9,64% від загальної кількості вимірів, в пункті м.Вилкове – у 2,53% випадків (табл.7.2; 7.3).

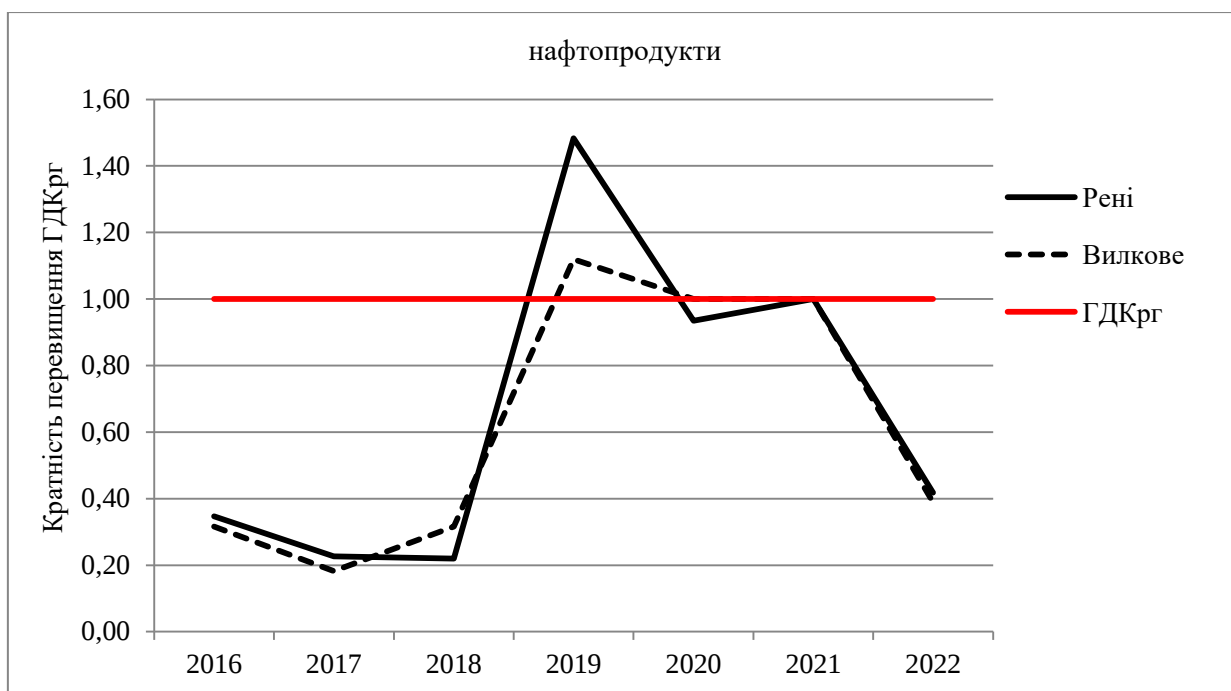


Рисунок 7.6 - Графіки перевищення концентрацій нафтопродуктів над ГДКрг ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) в межах пунктів спостереження р. Дунай – м. Рені та р. Дунай – м. Вилкове (2016-2022 рр.)

Графіки зміни середньорічних концентрацій фенолів мають два чітких піки підвищення - у 2019 та 2021 роках (рис.7.7). Вміст фенолів в воді р. Дунай - м. Вилкове був вищим, ніж в м. Рені на протязі періоду дослідження. В цьому створі концентрації змінювались від $1,0 \text{ мкг/дм}^3$ (2022 р.) до $2,125 \text{ мкг/дм}^3$ (2021 р.), що вказує на постійне перевищення нормативного значення ($\text{ГДКрг} = 1,0 \text{ мкг/дм}^3$). В м. Рені середньорічні концентрації коливались в межах $0,892 \text{ мкг/дм}^3$ (2018 р.) – $2,0 \text{ мкг/дм}^3$ (2019 р.). В цілому, концентрації фенолів у часі зростають в обох пунктах спостереження, не зважаючи на зниження їх значень у 2022 році до нормативних. Із всього ряду спостережень 2016-2022 рр. максимальна концентрація на межі з Румунією перевищувала ГДКрг у 5 разів (01.03.2021 р.), як і в районі м. Вилкове (15.03.2021 р, та 12.04.2021 р.).

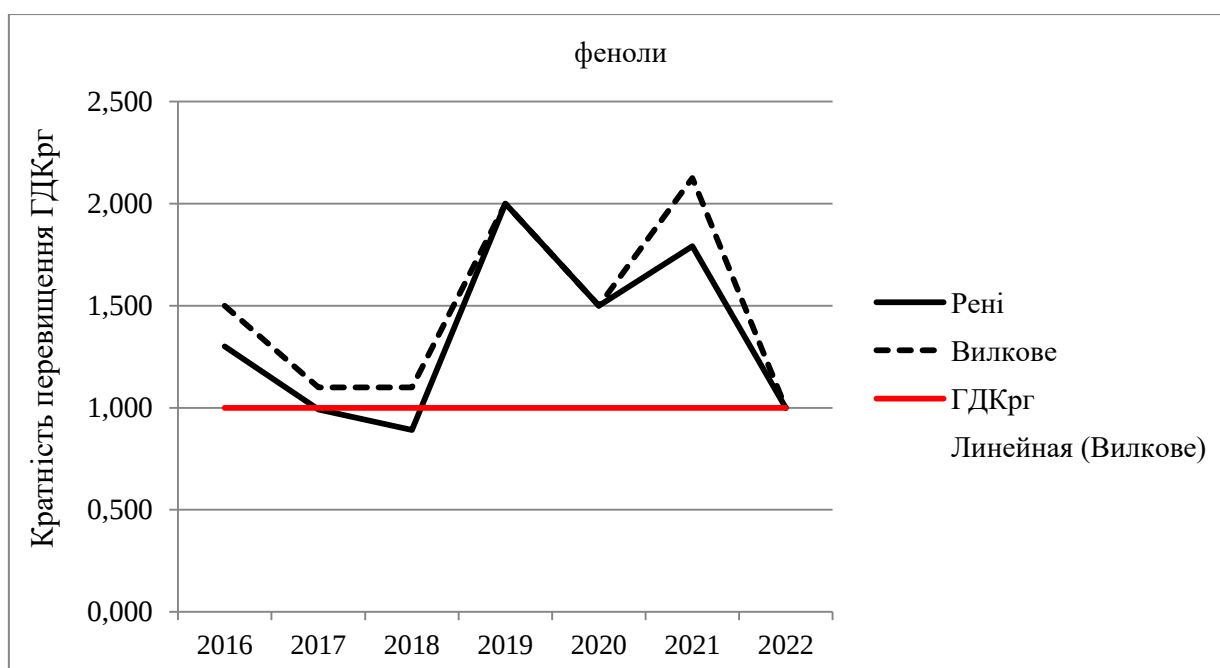


Рисунок 7.7 - Графіки перевищення концентрацій фенолів над ГДКрг ($0,001\text{мг/дм}^3$) в межах пунктів спостереження р. Дунай – м. Рені та р. Дунай – м. Вилкове (2016-2022 рр.)

Таблиця 7.2 – Співвідношення концентрацій речовин токсичної дії до ГДКрг (у %) в пункті спостереження р. Дунай – м. Рені

Речовина	вище ГДКрг		дорівнює ГДКрг		нижче ГДКрг		загальна кількість проб
	кількість	%	кількість	%	кількість	%	
мідь	72	100	-	-	-	-	72
хром	40	57,17	19	27,15	11	15,71	70
цинк	22	27,5	10	12,5	48	60,0	80
залізо загальне	36	43,37	8	9,63	39	47,0	83
марганець	83	100	-	-	-	-	83
СПАР	1	1,2			82	98,8	83
феноли	55	66,27	15	18,07	13	15,66	83
нафтопродукти	8	9,64	31	37,35	44	53,01	83

Вміст фенолів перевищував ГДКрг в верхньому пункті спостереження у 66,3% випадків від загальної кількості проб (табл.7.2), а в нижньому – у 69,2% (табл.7.3).

Таблиця 7.3 – Співвідношення концентрацій речовин токсичної дії до ГДКрг (у %) в пункті спостереження р.Дунай – м.Вилкове

Речовина	вище ГДКрг		дорівнює ГДКрг		нижче ГДКрг		загальна кількість проб
	кількість	%	кількість	%	кількість	%	
мідь	68	98,55	-	-	1	1,45	69
хром	40	60,61	17	25,76	9	13,63	66
цинк	19	27,94	-	-	49	72,06	68
залізо загальне	27	33,75	20	25	33	41,25	80
марганець	78	100	-	-	-	-	78
СПАР	1,2	1,25	-	-	79	98,75	80
феноли	54	69,23	17	21,8	7	8,97	78
нафтопродукти	8	9,64	31	37,35	44	53,01	83

«Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) – це неорганічні та органічні речовини, що здатні утворювати піну на поверхні води. До цих речовин відносять миючі, зволожуючі, дезінфікуючі та інші препарати». СПАР потраплять у поверхневі води зі скидами побутових стічних вод, стічних вод консервних підприємств, стічних вод нафтової та текстильної промисловості. Наявність даної речовини у воді річки або водойми може призвести до евтрофування, тобто інтенсивного розвитку рослинності та мікрофлори. «Найбільші концентрації СПАР зазвичай спостерігаються під час весняного водопілля та літньо-осінніх паводків, що пов'язано зі змивом їх з прилеглих територій та деякою мірою з температурою».

Концентрації синтетичних поверхнево-активних речовин в воді р.Дунай в межах району дослідження значно менше за ГДКрг, хоча і несуттєво підвищуються у часі (рис.7.8). Хід змін середньорічних значень синхронний в межах обох створів. Найбільший вміст СПАР спостерігався у 2019 році і дорівнював 0,07 мг/дм³ в пункті м.Рені та 0,077 мг/дм³ – в пункті м.Вилкове. Незначне перевищення норм рибогосподарської ГДК було зафіксовано всього по одному разу за період спостереження в пунктах Рені та Вилкове, а саме 08.08.2022 р. - 0,23 мг/дм³ та 0,3 мг/дм³ відповідно.

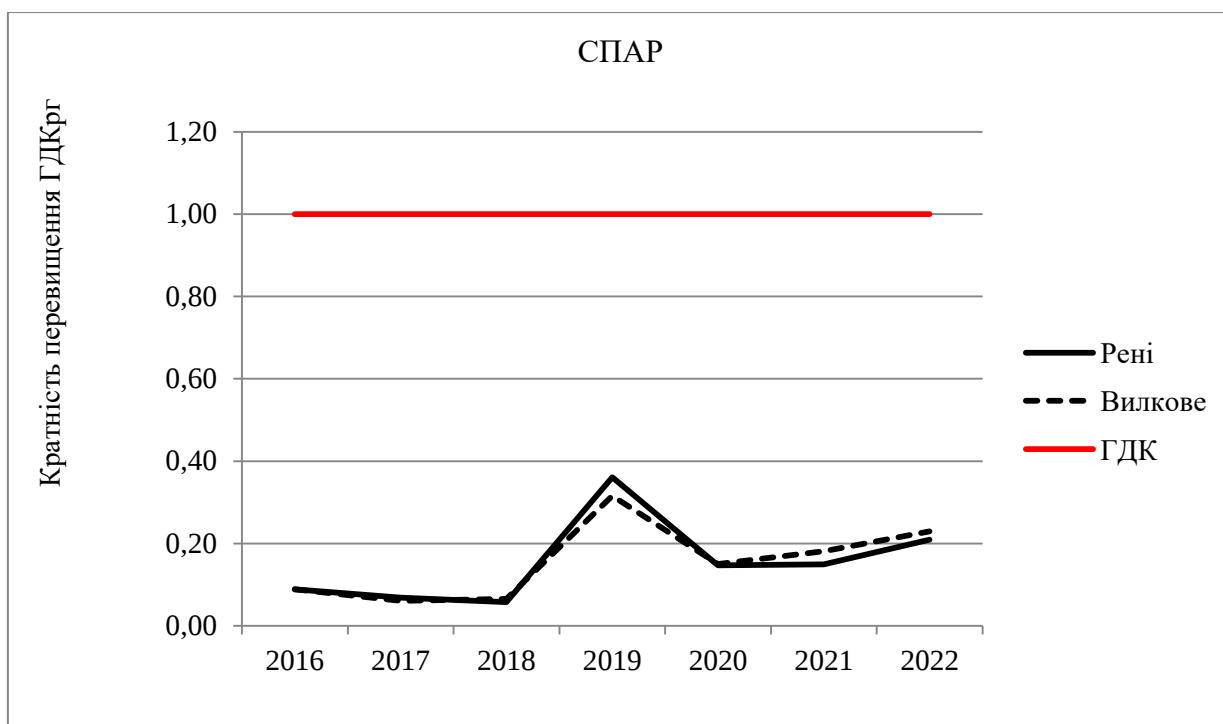


Рисунок 7.8 - Графіки перевищення концентрацій СПАР над ГДКрг ($0,2\text{мг/дм}^3$) в межах пунктів спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове (2016-2022 рр.)

8 ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОД ГИРЛОВОЇ ЧАСТИНИ РІЧКИ ДУНАЙ ЗА ІНДЕКСОМ ЗАБРУДНЕННЯ ВОДИ (ІЗВ)

«Існує низка спроб характеризувати ступінь забрудненості води. Однією з них являється Методика оцінки якості вод за індексом забруднення води (ІЗВ). Вона рекомендована для використання підрозділам Держкомгідромету» [27, 28].

Оцінка якості вод за індексом забруднення води (ІЗВ) проводиться за формулою [27, 28]:

$$\text{ІЗВ} = 1/n(\sum_1^n \frac{C_i}{\text{ГДК}_i}), \quad (8.1)$$

де n – кількість параметрів;

C_i – концентрація i -ї речовини;

ГДК_i – гранично-допустима концентрація i -ї речовини

Індекс забруднення вод розраховується за обмеженою кількістю компонентів і дорівнює $1/6$ суми відношень концентрації забруднюючої речовини до відповідного значення гранично-допустимої концентрації (ГДК_{рг}) для об'єктів рибогосподарського призначення. Виключення складає вміст розчиненого кисню, коли його ГДК_{рг} ділиться на концентрацію речовини.

Оцінка вод за індексом забруднення являється не дуже повною, але дає наглядну картину зміни якості вод в межах досліджуваного району. В формулу (8.1) входять параметри, які характеризують кисневий режим водойми (O_2), наявність органіки (БСК_5), біогенні речовини (амоній – іони, нітрит – іони), речовини токсичної дії (нафтопродукти, мідь, хром, залізо загальне, марганець, феноли) та ті, що характеризують іонний склад вод (сульфат-іони). Розчинений кисень та БСК_5 являються обов'язковими для розрахунку.

8.1 Розрахунок індексу забруднення води (ІЗВ)

Розрахунок індексу забруднення вод р.Дунай відбувався за шістьма компонентами, обов'язковими з яких являються розчинений кисень та біохімічне споживання кисню за 5 діб ($БСК_5$). В межах обох пунктів додатковими параметрами були обрані: іони амонію, нафтопродукти, нітрит – іони та синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР).

Порівняльна характеристика якості вод за ІЗВ в межах створів наведена на рис. 8.1.

Найменші значення ІЗВ спостерігались: у 2018 році в пункті м.Рені, а у 2017 році – в м.Вилкове і відповідно склали 0,532 та 0,46. Значення ІЗВ в верхньому створі коливались на протязі періоду дослідження, у той час, як в нижньому пункті, починаючи з 2017 року – постійно зростали. Підвищення ІЗВ у 2019 році в м.Рені пояснюється збільшенням відношення C_i до ГДКі сульфат-іонів та нафтопродуктів. Останній показник був найбільшим за період дослідження в цьому створі і перевищував відповідний норматив в 1,48 разів.

Найбільші показники індексу забруднення в обох створах були у 2022 році і обидва дорівнювали 0,942. Це відбулося за рахунок значного збільшення співвідношення C_i /ГДКі параметрів азотної групи, а саме – нітратів та амонію.

В табл.8.1 приводяться ІЗВ по створах та характеристика якості вод. По м.Рені надається розрахунок ІЗВ ще й з урахуванням водності. Коефіцієнт водності представляє собою відношення фактичної середньорічної витрати води до середнього багаторічного значення. За період 1921 – 2015 рр. середньобагаторічне значення в межах створу м.Рені склало $6540 \text{ м}^3/\text{с}$. Видно, що не зважаючи на коефіцієнт водності в обох створах вода належить до II класу якості і характеризується як «чиста». «Для вод другого класу характерні певні зміни порівняно з природними, однаке, ці зміни не порушують екологічної рівноваги» [29].

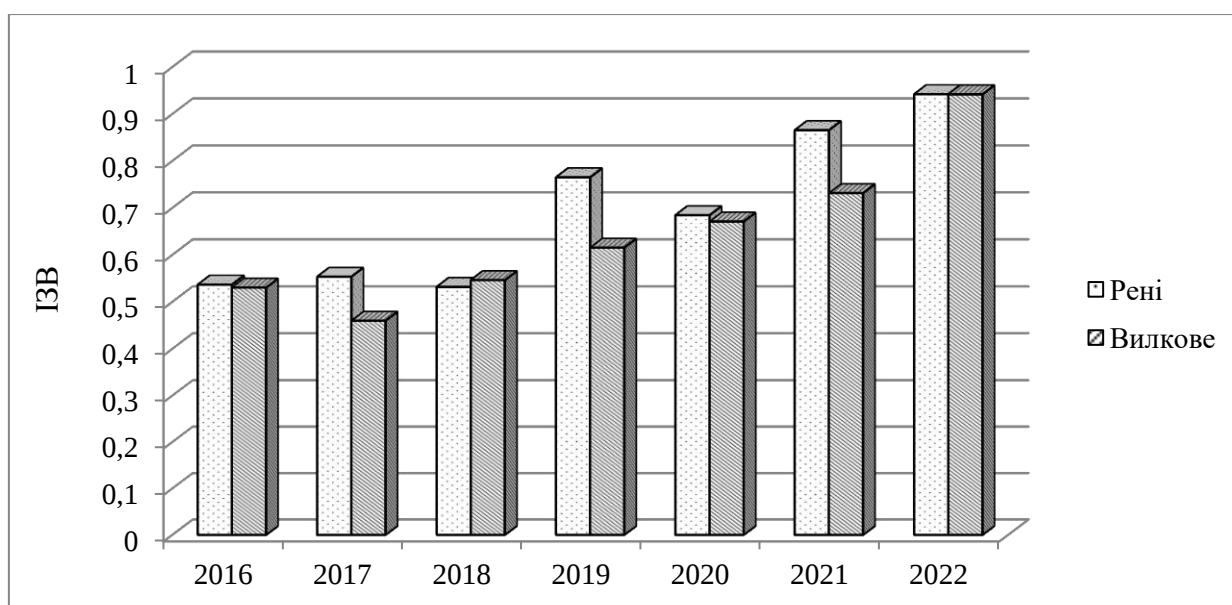


Рисунок 8.1 - Порівняльна характеристика ІЗВ р.Дунай в двох пунктах спостереження: м.Рені і м.Вилкове (2016-2022 рр.)

Таблиця 8.1 - Оцінка якості вод р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове за ІЗВ (2016-2022 р.)

Створ спостереження	Рені					Вилкове	
Роки	ІЗВ	клас якості	з урахуванням водності			ІЗВ	клас якості
			коефіцієнт водності	ІЗВ(водн)	клас якості		
2016	0,537	II	1,008	0,542	II	0,530	II
2017	0,553	II	0,815	0,451	II	0,460	II
2018	0,532	II	1,003	0,533	II	0,546	II
2019	0,765	II	0,874	0,668	II	0,615	II
2020	0,685	II	0,685	0,469	II	0,671	II
2021	0,866	II	0,778	0,674	II	0,731	II
2022	0,942	II	0,920	0,867	II	0,942	II
			Характеристика ІЗВ				
≤0,3			вода дуже чиста				
>0,3-1,0			вода чиста				
>1,0-2,5			вода помірно забруднена				
> 2,5-4,0			вода забруднена				

8.2 Розрахунок модифікованого індексу забруднення води (ІЗВ мод)

Для більш повної характеристики якості вод в пунктах спостереження за гідрохімічними показниками, був розрахований модифікований індекс забруднення вод (*ІЗВмод*).

Обчислення модифікованого індексу забруднення вод р.Дунай в двох створах проводилось за формулою (8.1). Основними параметрами, як і при розрахунку ІЗВ, являються розчинений кисень та біохімічне споживання кисню за 5 діб.

В 2016-2017 роках додатковими параметрами були обрані однакові елементи в межах обох створів: мідь, хром, марганець, феноли. У 2018 році в м.Рені та м.Вилкове найбільші перевищення концентрацій серед речовин токсичної дії над відповідними ГДК рг були у міді, хрому та марганцю. Четвертим компонентом в верхньому пункті обраний цинк, в нижньому – залізо загальне. У 2019 році найбільші перевищення над нормативом були за вмістом міді, цинку, заліза загального, марганцю і спостерігались в обох створах. Також і у 2020 році максимальні відношення концентрацій міді, заліза загального, марганцю та фенолів до відповідної ГДК були зафіксовані як в м.Рені, так і в м.Вилкове. У 2021 році в створі, що розташований на межі з Румунією, додатковими параметрами для визначення ІЗВмод були обрані мідь, хром, залізо загальне та марганець. В м.Вилкове обрані мідь, хром, марганець та феноли. У 2022 році в обох створах максимальним перевищенням над ГДКрг відповідали залізо загальне, марганець, феноли, нітрити.

Результати порівняння модифікованого індексу забруднення води в пунктах спостереження р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове за період 2016-2022 рр. представлені на рис.8.2. У п'яти випадках з семи років дослідження найбільші показники ІЗВмод спостерігались в м.Вилкове. У 2017 та 2020 роках даний показник в обох створах був майже однаковим. Найбільші значення ІЗВмод були у 2019 році за рахунок значного

відношення $Ci/GDKi$ міді, цинку, заліза та марганцю, які були найвищими за період дослідження. Слід відмітити, що значне зменшення ІЗВмод. в обох створах у 2020 році відбувалось за рахунок значного зниження вмісту міді та марганцю, хоча вони були обрані, як речовини, що мають найбільше відношення до ГДКрг. Середньорічні концентрації даних речовин були мінімальними за період дослідження. Правда, у 2021 році концентрації марганцю були такими ж, як і у 2020 році, але ІЗВмод зросло за рахунок збільшення концентрацій міді та хрому.

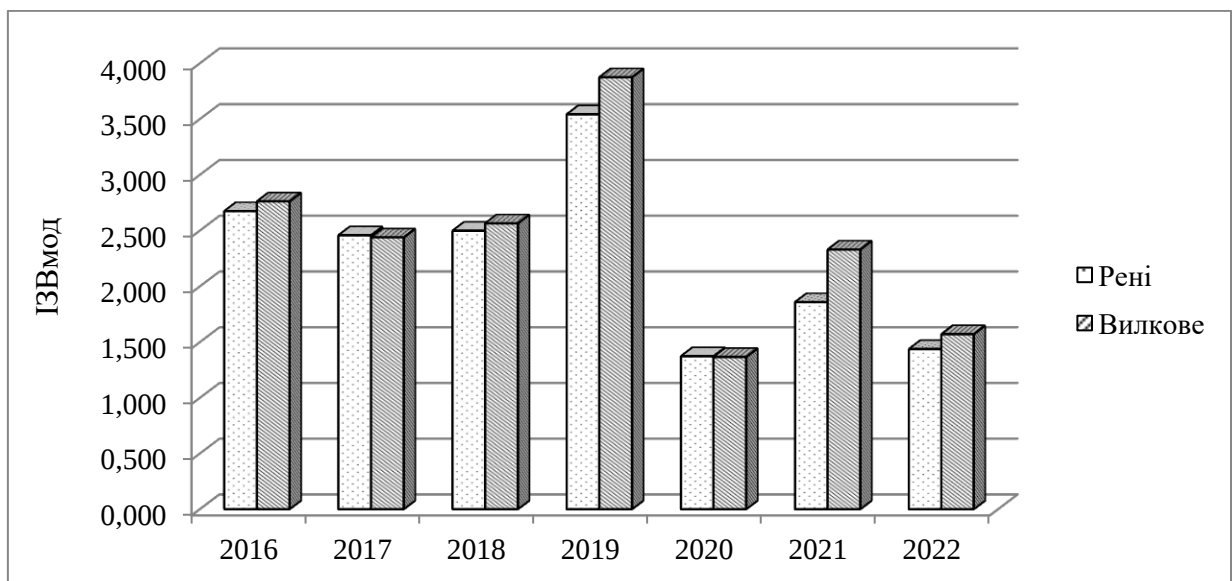


Рисунок 8.2 - Порівняльна характеристика ІЗВмод р.Дунай в двох пунктах спостереження м.Рені і м.Вилкове (2016-2022 рр.)

В пункті спостереження р.Дунай – м.Рені якість води за ІЗВмод у 2017-2018 та у 2020-2022 роках оцінюється як «помірно забруднена» (III клас якості), а у 2016 та 2019 роках – як «забруднена» (IV клас якості) (табл.8.2). З рахуванням коефіцієнту водності якість води в м.Рені змінилась: збільшилась з III до IV класу («забруднена») у 2018 році та зменшилась з III до II класу («чиста») у 2020 році.

В пункті р.Дунай – м.Вилкове вода характеризувалась як «забруднена» у 2016 та 2018-2019 роках. В усі інші роки за ІЗВмод вода в даному пункті була «помірно забруднена».

Таблиця 8.2 - Оцінка якості вод р.Дунай – м.Рені та р.Дунай – м.Вилкове за ІЗВмод (2016-2022 р.)

Створ спостереження	Рені					Вилкове	
	ІЗВмод	клас якості	з урахуванням водності			ІЗВмод	клас якості
Роки			кофіцієнт водності	ІЗВмод (водн)	клас якості		
2016	2,674	IV	1,008	2,696	IV	2,761	IV
2017	2,458	III	0,815	2,003	III	2,439	III
2018	2,499	III	1,003	2,505	IV	2,564	IV
2019	3,542	IV	0,874	3,094	IV	3,875	IV
2020	1,373	III	0,685	0,941	II	1,366	III
2021	1,858	III	0,778	1,446	III	2,330	III
2022	1,437	III	0,920	1,323	III	1,571	III

«До третього класу відносяться води, які знаходяться під значним антропогенним впливом, рівень якого близький до межі стійкості екосистем.

Води IV класу – це води з порушеними екологічними параметрами, їх екологічний стан оцінюється як екологічний регрес» [28].

ВИСНОВКИ

Аналіз часових змін якості вод річки Дунай проводився в межах двох пунктів спостереження: м.Рені та м.Вилкове. Період дослідження склав 7 років (2016-2022 рр.). За результатами роботи можна зробити наступні висновки:

1. Середньорічна мінералізація води в межах обох створів коливається в незначному інтервалі: від 340 мг/дм³ (2016 р.) до 370 мг/дм³ (2019, 2021 рр.) в м.Рені та від 328 мг/дм³ (2017 р.) до 357 мг/дм³ (2020 р.) в м.Вилкове. Відповідно до класифікації вод за критеріями забруднення компонентами сольового складу за сумою іонів вода р.Дунай в м.Рені та м.Вилкове відносилась до I класу 1-ої категорії якості вод (««відмінна» за станом—«дуже чиста» за ступенем чистоти»), а в вересні 2019 року – до II класу 2-ої категорії якості (««добра – дуже добра» за станом вод або «чиста» –«чиста» за ступенем чистоти»). В обох створах відбувається зростання мінералізації у часі.

2. Вода р.Дунай в межах обох створів – гідрокарбонатно-кальцієва. На долю гідрокарбонатів в створі Рені припадає 60,3% від загальної суми аніонів, а в створі м.Вилкове – 60,5%. Концентрації гідрокарбонатів у часі зменшуються, а сульфатів – зростають, вміст хлоридів - практично не змінюється. В пунктах Рені та Вилкове на долю кальцію приходить практично один і той же відсоток від загальної суми катіонів: 56,2% та 56,3% відповідно. Концентрації кальцію в районі м.Рені зменшуються у часі, а магнію, натрію та калію – зростають. В м.Вилкове, хоча і несуттєво, але зростають всі катіони.

3. Середньорічні значення розчиненого кисню зростають з часом в межах обох пунктів спостереження. Найменші їх концентрації були в 2019 році. Між розчиненим киснем і температурою води існує доволі тісний зворотній зв'язок (коефіцієнт кореляції 0,67 для Рені та 0,63 – для Вилкове).

Середньорічні температури води зростають у часі, причому показники в Вилкове вище, ніж в Рені.

4. Водневий показник рН практично не змінюється на протязі періоду дослідження і знаходиться в нормативних межах як в Рені, так і в Вилкове.

5. Середньорічні концентрації БСК₅ з часом зменшуються в пункті Рені і зростають в пункті Вилкове, але відповідають ГДК для об'єктів рибогосподарського призначення. В цілому, вміст БСК₅ був вищим в м.Рені, ніж в м.Вилкове.

6. Концентрації завислих речовин коливаються в межах 12,4 мг/дм³ – 44,8 мг/дм³ в м.Рені та 15,6 мг/дм³ - 67 мг/дм³ в м.Вилкове. Це вказує на те, що на протязі періоду дослідження в нижньому створу вміст завислих речовин був вищим, ніж у верхньому, хоча загалом, концентрації речовини зменшуються у часі.

7. Середньорічні концентрації азоту амонійного в пункті Рені на протязі 2016-2022 рр. відповідають нормативам якості вод для рибогосподарського використання, але спостерігається значне зростання показника з 2019 року. В м.Вилкове перевищення ГДК_{рг} відзначалося лише в 2021 році і стрімкий ріст речовини відмічався з 2020 року. Концентрації азоту нітритного були вищими в нижньому створі, ніж на кордоні з Румунією на протязі 2016-2020 рр. З 2020 року в Рені та 2021 року в Вилкове відзначалося значне зростання показника у часі і концентрації в обох пунктах дослідження дорівнювали 2,4 ГДК_{рг}. Концентрації азоту амонійного значно нижче за рибогосподарський норматив і спостерігається синхронна зміна речовини в межах обох створів. Вміст даної форми азоту також збільшується в останні два роки.

Серед всіх форм азоту переважає азот нітратний: в створі Рені на його долю припадає 87,4% від загальної кількості азоту, а в пункті Вилкове – 88,1%.

8. Концентрації фосфатів до 2020 року були вищими в верхньому створі, а в 2021-2022 роках – в нижньому. Спостерігається стрімке зростання вмісту фосфатів в воді р.Дунай в останні роки.

9. З речовин токсичної дії середньорічні концентрації цинку, заліза загального, нафтопродуктів та фенолів зростають у часі в межах обох створів. Концентрації міді, хрому та марганцю, навпаки, зменшуються. Максимальні середні річні значення цинку були вищими в Вилкове (2019 р.) і дорівнювали 4,8ГДК_{рг}. Концентрації міді на протязі всього періоду дослідження були більше за рибогосподарський норматив і знов таки вищими в м.Вилкове. Вміст хрому тільки в 2019 та 2020 роках відповідав ГДК_{рг}. В інші роки концентрації перевищували норму в 3-4 рази в межах обох створів. Середньорічні концентрації заліза загального на початку періоду спостереження (2016-2018 рр.) та у 2022 році були вищими в районі Вилкове. В інші роки вміст заліза переважав в м.Рені. Концентрації марганцю до 2020 року були вищими в Вилкове, тобто забруднення речовиною відбувалось на території Одеської області. Максимальні середні річні значення дорівнювали в Рені – 5ГДК_{рг}, в Вилкове – 7ГДК_{рг}. Вміст фенолів в воді р.Дунай - м.Вилкове був вищим, ніж в м.Рені на протязі періоду дослідження. За середньорічними даними у більшості випадків вміст нафтопродуктів знаходився нижче гранично-допустимої концентрації для об'єктів рибогосподарського використання в межах обох пунктів дослідження.

За виключенням концентрацій хрому, найвищі середньорічні значення речовин токсичної дії спостерігались у 2019 році.

10. Показники індексу забруднення (ІЗВ) зростають у часі в межах обох створів, причому тільки в 2018 році показник був вищим в м.Вилкове. В 2022 році значення ІЗВ були рівними. Вода як в верхньому, так і нижньому пунктах спостереження відповідала II класу якості і характеризувалась як «чиста».

11. За модифікованим індексом забруднення (ІЗВмод) якість води Дунаю була гіршою в м.Вилкове практично на протязі всього періоду. У 2016, 2018-2019 рр. вода в обох створах належала до IV класу якості, тобто оцінювалась як «забруднена». В цілому, за ІЗВмод якість вод річки Дунай покращувалась у часі.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Екосистема узмор'я української дельти Дунаю /Відп. ред. Л. В. Воробйова. Одеса: Астропринт, 1998. 332 с.
2. План управління річковим басейном Дунаю 2025-2030 (проект)
URL: https://buvrtysa.gov.ua/newsite/download/plan_dunay_2023/purb_d.pdf
3. Річний звіт з питань управління водними ресурсами суббасейну нижнього Дунаю. Одеса. 2020. URL: <https://oouvr.gov.ua/wp-content/uploads/2020/10/%d0%a0%d1%96%d1%87%d0%bd%d0%b8%d0%b9-%d0%b7%d0%b2%d1%96%d1%82-%d1%81%d1%83%d0%b1%d0%b1%d0%b0%d1%81%d0%b5%d0%b9%d0%bd%d1%83-%d0%9d%d0%b8%d0%b6%d0%bd%d1%8c%d0%be%d0%b3%d0%be-%d0%94%d1%83%d0%bd%d0%b0%d1%8e.pdf>
4. Державний водний кадастр за розділом: "Водокористування"
URL: <https://data.gov.ua/dataset/cadastre-water-use>
5. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання та водовідведення в Україні у 2022 р. Одеська область. Київ. 2023. С.231- 241
URL: https://mtu.gov.ua/files/%D0%9D%D0%B0%D1%86.%20%D0%B4%D0%BE%D0%BF%D0%BE%D0%B2%D1%96%D0%B4%D1%8C%20%20%D0%BF%D1%80%D0%BE%20%D1%81%D1%82%D0%B0%20%D0%9F%D0%92%20_2022%20%D1%80..pdf
6. Коефіцієнт кореляції за Пірсоном URL: <https://lib.chmnu.edu.ua/pdf/posibnuku/210/32.pdf>
7. 2.6 - (Pearson) Correlation Coefficient r. STAT 462 (англ.). URL: <https://online.stat.psu.edu/stat462/node/96/>
8. https://ukrayinska.libretexts.org/%D0%A1%D1%82%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%BD%D0%B0_%D1%81

%D1%82%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0/%D0%9A%D0%BD%D0%B8%D0%B3%D0%B0%3A_%D0%A1%D1%82%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0_%D0%B1%D1%96%D0%B7%D0%BD%D0%B5%D1%81%D1%83_(OpenS tax)

9. Кисільова І.Ю. Методи обробки і аналізу статистичної інформації. URL: <https://moodle.znu.edu.ua/course/view.php?id=14523>

10. Панченко Л. Ф. Математичні та статистичні методи аналізу соціологічної інформації: практикум /Л. Ф. Панченко; Київ. КПІ ім. І.Сікорського, 2018. 289 с.

11. Збірник методичних вказівок з дисципліни «Методи оцінки якості природних вод» для студентів спеціальності «Екологія та охорона навколишнього середовища». /Юрасов С.М. Одеса: ОДЕКУ, 2005. С.66-84

12. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / Романенко В.Д., Жукинський В.М., Оксіюк О.П та ін. Київ: Символ-Т, 1998. 28 с.

13. Кисневий режим поверхневих вод України / В.І. Осадчий, Н.М. Осадча. //Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту: Зб. наук. пр. 2007. Вип. 256. С. 265-285.

14. П.С. Лозовіцький. Трофо-сапробіологічні показники води р.Дунай - м.Кілія. Меліорація і водне господарство, 2013. Вип. 100. С.84-99

15. Власне - кореляційні параметричні методи вивчення зв'язку. Оцінка істотності кореляції <https://studfile.net/preview/9915941/page:24/>

16. Клебанов Д.О., Осадча Н.М., Осадчий В.І.. Оцінка виносу хімічних елементів водами Дунаю в сучасний період. Наук. праці УкрНДГМІ. 2003. Вип.251 С.119-134

17. Кравчинський Р. Л. Характеристика кисневого режиму поверхневих вод басейну р. Інгулець. Наук. праці УкрНДГМІ, Київ. 2009, Вип. 258. С.149-159.

18. URL: <https://akvantis.com.ua/stati-i-obzory/kakoj-ph-pitievojoj-vody>
Яким має бути рН у питної води
19. Нормування антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Курсове проектування: навчальний посібник. Навчальний посібник / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, С.М. Кватернюк, В.А. Іщенко, П.М. Турчик. Вінниця: ВНТУ, 2015. 112 с
20. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%96%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%96%D1%80%D0%B5%D1%87%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B8>
21. Лозовіцький П.С. Специфічні речовини токсичної дії у воді річки Дунай. / Екологічні науки: науково-практичний журнал. 2014. №2 (6). С.21-34
22. Бродацький, М. М., Перепелиця, Л. О. Розподіл іонів важких металів у поверхневих водах і донних відкладах р. Норинь. Біологічні дослідження – 2015: Збірник наукових праць. Житомир: ПП «Рута», 2015. С.159-161
23. Андрусишина І. М., Голуб І. О., Лампека О. Г. Марганець у воді - небезпечний поллютант. Київ: УВТ waterNet. 2018. 38 с.
24. Марганець у воді URL: <https://ziko.com.ua/all-article-marhanets-u-vodi/>
25. Мірошніченко О.П. Фізико-хімічні особливості міграції важких металів в поверхневих водах та донних відкладів української частини р. Дунай. Людина та довкілля. Проблеми неоекології. №3-4, 2011, С. 123-129
26. Харченко Т.А., Тимченко В.М., Ковальчук А.А. та ін. Гідроекологія українського участку Дунаю і суміжних водойм. Київ: Наукова думка, 1993. 328 с.
27. Стан і якість природного середовища прибережної зони Північно-Західного Причорномор'я: монографія / за ред. Т.А. Сафранова, А.В. Чугай. Харків: ФОП Панов А.М., 2017. 298 с.
28. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод: Підручник. Київ: Ніка-Центр, 2001. 264 с.

29. Колісник А.В., Юрасов С.М. Вдосконалення методики комплексної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями // Вісник Одеського державного екологічного університету. 2009. Вип. 7. С. 192 – 202