

УДК 574:631.1

DOI <https://doi.org/10.32782/2226-0099.2024.135.1.33>

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА ПРОСТОРОВО-ЧАСОВІ ЗМІНИ ПОКАЗНИКІВ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ Р. СТИР

Кузнєцов П.М. – аспірант кафедри екології, технології захисту
навоколишнього середовища та лісового господарства,
Національний університет водного господарства та природокористування
Бєдункова О.О. – д.б.н., професор,
професор кафедри екології, технології захисту навоколишнього середовища
та лісового господарства,
Національний університет водного господарства та природокористування

У статті наведено результати ідентифікації концентрацій показників вмісту органічної речовини в поверхневих водах р. Стир: хімічне споживання кисню (ХСК), біологічне споживання кисню (БСК₅) та загальний органічний вуглець (ЗОВ). Метою роботи є дослідження просторово-часових змін вмісту БСК₅, ХСК та ЗОВ та встановлення кореляційних залежностей їх вмісту у воді р. Стир. Дослідження включали проведення системного аналізу динаміки змін концентрацій ХСК, БСК₅, ЗОВ води річки Стир в зоні впливу скидів зворотної води Рівненської АЕС (РАЕС). Концентрація ХСК за період спостережень змінювалась в діапазоні *min-max* 17,6-83,2 мгО/дм³, БСК₅ – *min-max* 0,86-3,87 мгО/дм³, ЗОВ – *min-max* 5,25-20,03 мгС/дм³. Показано, що вміст показників має сезону мінливість з максимумом у теплий період року. Встановлена позитивна кореляційна залежність між ХСК, БСК₅, ЗОВ, що характеризується середньою тісністю зв'язку ($r = 0,5-0,7$). Розраховані рівняння, що визначають пов'язану залежність концентрацій досліджуваних показників та описують трансформаційні особливості органічної речовини в воді р. Стир. З'ясовано, що концентрація показників контролю в зоні впливу водних скидів РАЕС відповідає екологічним нормативам, однак спостерігаються періодичні перевищення гранично допустимої концентрації ХСК та БСК₅ для водойм рибогосподарського призначення, що не пов'язане з діяльністю РАЕС, а обумовлено підвищенням концентрації органічних речовин у р. Стир вище за течією. Отримані значення та статистичний розподіл концентрації ЗОВ дозволили провести аналіз їх змін з метою подальшої оцінки відповідності екологічних норм, згідно світової практики. Процеси формування органічних речовин за результатами вимірювання показників БСК₅, ХСК та ЗОВ у воді р. Стир в зоні впливу водного скиду РАЕС виявляють, що середні значення показників контролю води р. Стир незначно відрізняються на ділянках річки до і після скидів РАЕС. Результати дослідження є початковими даними для подальшого спостереження за циклом вуглецю у воді р. Стир та можливими тенденціями його змін, в тому числі, через вплив антропогенних факторів скидних вод РАЕС.

Ключові слова: просторово-часова динаміка змін, аналіз кореляційних зв'язків, регресійні залежності, екологічні нормативи.

Kuznietsov P.M., Biedunkova O.O. Carbon compounds in the surface water identifying concentrations and sources

*the article presents a results of identifying the concentrations of indicators of the content of organic matter in the surface waters in the Styr River: Chemical Oxygen Demand (COD), Biological Oxygen Demand (BOD5) and Total Organic Carbon (TOC). The purpose of the study is to investigate the spatial and temporal alterations of COD, BOD5, and TOC content and to establish correlations between their content in the water of the Styr River. The research included conducting a systematic analysis of the dynamics of changes in the concentrations of COD, BOD5, and TOC in the water of the Styr River in the zone of influence of the return water discharges of the Rivne NPP (RNPP). The COD concentration during the monitoring period varied in the range of *min-max* 17.6-83.2 mgO/dm³, BOD5 – *min-max* 0.86-3.87 mgO/dm³, TOC – *min-max* 5.25-20.03 mgC/dm³. It is shown that the content of indicators has seasonal variability with a maximum in the warm period of the year. A positive correlation was established between COD,*

BOD₅ and TOC, which is characterized by an average closeness of connection ($r = 0.5-0.7$). Calculated equations that determine the related dependence of the concentrations of the studied indicators and describe the transformational features of organic matter in the water of the Styр River. It was found that the concentration of control indicators in the zone of influence of water discharges of the RNPP corresponds to environmental standards, however, there are periodic excesses of the maximum permissible concentration for water bodies for COD and BOD₅ used for fishing purposes, which is not related to the activities of the RNPP, but due to the increase in the concentration of organic substances in the Styр river above adrift. The obtained data and the statistical distribution of TOC concentrations allowed analysing their changes in order to further assess compliance with environmental standards in accordance with international practice. The processes of organic matter formation based on the results of measuring BOD₅, COD and TOC in the water of the Styр River in the RNPP discharge zone show that the average values of the water control indicators of the Styр River slightly differ in the river sections before and after the RNPP discharge. The results of the study are the initial data for further monitoring of the carbon cycle in the water of the Styр River and possible trends of its changes, including due to the influence of anthropogenic factors of RNPP discharge waters.

Key words: *spatial and temporal dynamics of changes, analysis of correlations, regression dependencies, environmental standards.*

Постановка проблеми. Для визначення вмісту органічних речовин у поверхневих водах використовують такі показники, як БСК₅, ХСК та ЗОВ, що інтегрально дають уявлення про присутність вуглецю у досліджуваній воді [1]. БСК₅ є умовною мірою забруднення вод органічними речовинами, які легко піддаються біохімічній деградації; ХСК визначається хімічним окисненням органічних речовин. ЗОВ є непрямим показником присутності органічних атомів вуглецю у водах без будь-якої інформації про природу та структуру органічної речовини. Дослідження взаємозв'язку між БСК₅, ХСК і ЗОВ для поверхневих вод важливе для розуміння процесів трансформації органічної речовини та форм вуглецю, що надає можливість впровадження доцільних методів їх контролю. Проблематика дослідження полягає у вивченні процесу формування та змін вмісту органічних сполук у воді річки Стир за показниками БСК₅, ХСК і ЗОВ, з ідентифікацією процесів формування їх величин. Актуальність дослідження обумовлена необхідністю дослідження органічних речовин за різними хімічними показниками та встановлення взаємозв'язку між їх концентраціями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. БСК₅ відповідає потребі мікроорганізмів у кисні для розкладання органічних речовин, ХСК – споживання кисню під час хімічного розкладання органічних речовин, а ЗОВ – концентрацію вуглекислого газу, що утворюється під час каталітичного згоряння органічних речовин. Для отримання результатів аналізу БСК₅ потрібно п'ять днів, тоді як для ХСК потрібно лише кілька годин, а для ЗОВ – 3-5 хв [2]. У кількох дослідженнях було вивчено можливість заміни БСК₅ або ХСК на ЗОВ, проте мало хто досліджував взаємозв'язок між параметрами якості води в річках і озерах [3]. Дослідження [4] показує, що значення БСК₅, ХСК і ЗОВ варіюються і залежать від типу та параметрів аналізованої води. ХСК та БСК₅ є найбільш точними показниками збільшення кількості органічної речовини, яка може бути окиснена хімічними або біологічними процесами [5]. Значення концентрації ХСК для поверхневих вод, як правило, вищі, ніж значення БСК₅ [6]. Показник БСК₅ безпосередньо пов'язаний з кількістю мікробного забруднення, ХСК зі здатністю до окиснення, а ЗОВ є найбільш комплексним аналізом, у разі коли метою аналізу є виявлення всіх типів органічних речовин, присутніх у воді [7].

Формулювання цілей статті. Метою даної роботи є дослідження просторово-часових змін вмісту БСК₅, ХСК і ЗОВ та встановлення кореляційних залежностей їх вмісту у воді р. Стир. Для досягнення мети були поставлені наступні

завдання: провести статистичну обробку результатів контролю концентрації БСК₅, ХСК і ЗОВ у воді р. Стир; виявити закономірності змін концентрації БСК₅, ХСК і ЗОВ за часовою та просторовою характеристиками; провести аналіз кореляційних зв'язків та встановити регресійні залежності для концентрації БСК₅, ХСК і ЗОВ у воді р. Стир.

Матеріали та методи дослідження. Об'єктом дослідження є трансформація органічної речовини у воді р. Стир, предметом дослідження – взаємозв'язок концентрацій БСК₅, ХСК і ЗОВ у воді р. Стир. Просторова зміна показників оцінювалась до та після водного скиду РАЕС, водний скид якої здійснюється в р. Стир. Стир – річка на північному заході України [8], за типологією поверхневих вод є низинною, піщано-суглинистою. У живленні річки приймають участь вапняки та мергелево-крейдяні відкладення, що обумовлює гідрокарбонат-кальцієвий склад її поверхневих вод [9, 10]. У процесі цього дослідження застосовували такі методи: польовий метод відбору проб; лабораторний метод вимірювання концентрацій; розрахунковий та статистичний методи. Відбір проб здійснювали за [11]. Вимірювання концентрації БСК₅, ХСК та ЗОВ здійснювалось атестованою вимірювальною лабораторією РАЕС, протягом 2023 р., за стандартизованими методиками (табл. 1). Статистична обробка результатів дослідження включала аналіз масивів даних за [12-15] та полягала у визначенні діапазону рядів даних (min-max), середнього арифметичного (M), стандартного відхилення ($\pm SD$), коефіцієнта варіації (CV), коефіцієнта Пірсона (r), значущості зв'язку (p) відповідної вибірки та факторний аналіз даних з використанням програмного пакету Minitab (версія 21.4.1, Minitab, LLC).

Таблиця 1

Характеристика методів вимірювання концентрацій БСК₅, ХСК та ЗОВ, використаних у дослідженні

Показник	ДІ*	Межі відносної похибки δ , %	Метод вимірювання
ЗОВ, мгС/дм ³	0.3-100	0.3 – 10: $\delta = \pm 10$; більше 10: $\delta = \pm 5$	ДСТУ EN 1484:2003 Дослідження води. Настанови щодо визначення загального та розчиненого органічного вуглецю
БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	0.5-15	0.5 – 2: $\delta = \pm (90 - 27)$; 2 – 5: $\delta = \pm (27 - 11)$; 5 – 15: $\delta = \pm (11 - 5)$	КНД 211.1.4.024-95 Метод визначення біохімічного споживання кисню через п діб (БСК) у природних та стічних водах
ХСК, мгО/дм ³	5-100	5 – 10: $\delta = \pm (65 - 34)$; 10 – 30: $\delta = \pm (34 - 14)$; 30 – 100: $\delta = \pm (14 - 9)$	КНД 211.1.4.021- 95 Метод визначення хімічного споживання кисню (ХСК) у поверхневих та стічних водах

Примітка: * – діапазон вимірювання

Виклад основного матеріалу дослідження. Зміни концентрації БСК₅, ХСК та ЗОВ у воді р. Стир в зоні впливу скидів РАЕС мають широкий діапазон коливань (рис. 1). Так, протягом 2023 р. концентрація ХСК змінювалась в діапазоні min-max 17,6-83,2 мгО/дм³, при $M = 45,7$ мгО/дм³, $SD = \pm 22,5$ мгО/дм³, $C_V = 46,9$ %. Показник БСК₅ характеризували значення min-max 0,86-3,87 мгО₂/дм³, $M = 1,32$ мгО₂/дм³, $SD = \pm 0,17$ мгО₂/дм³, $C_V = 23,4$ %. Показник ЗОВ – min-max 5,25-20,03 мгС/дм³, $M = 10,68$ мгС/дм³, $SD = \pm 3,56$ мгС/дм³, $C_V = 33,5$ %.

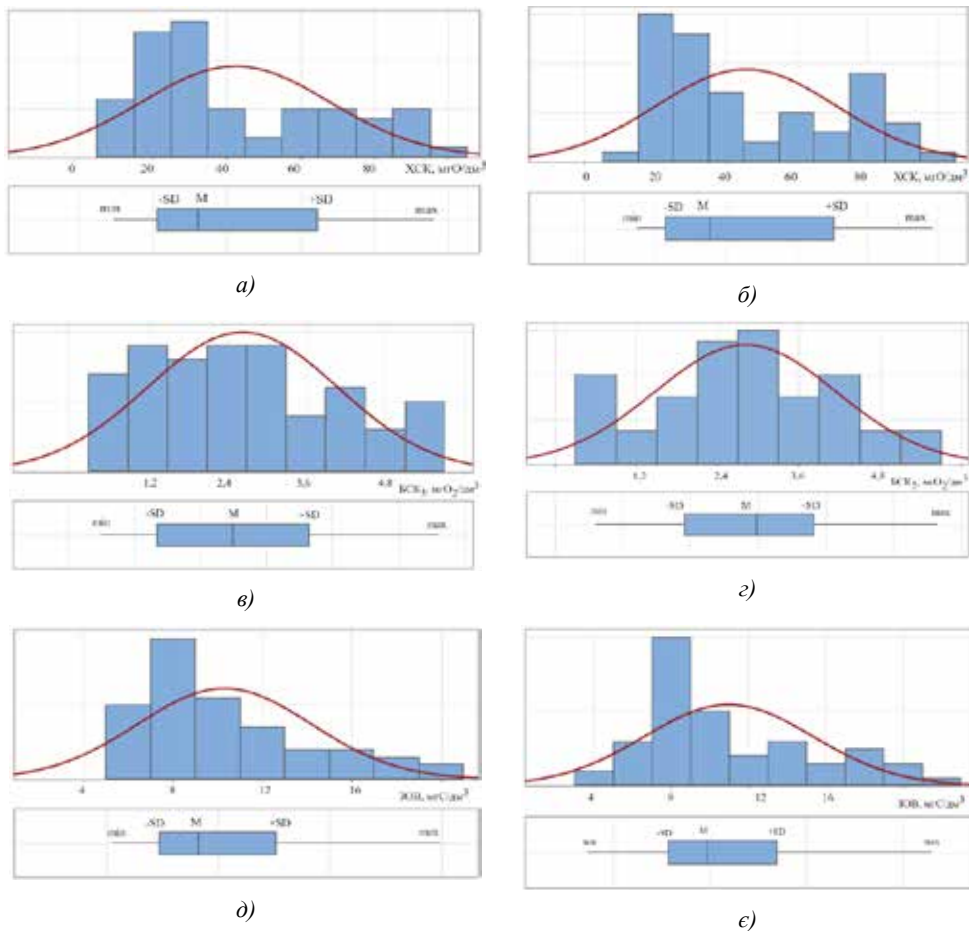


Рис. 1. Зміни концентрації ХСК (а, б), БСК₅ (в, з), ЗОВ (д, е) у воді р. Стир: на ділянці до водозабору РАЕС (а, в, д) та на ділянці після скиду (б, з, е)

Концентрація досліджуваних показників в зоні впливу водних скидів РАЕС відповідає екологічним нормативам, однак спостерігаються періодичні перевищення гранично допустимої концентрації (ГДК) для водойм рибо-господарського призначення [16] за концентрацією ХСК (ГДК = $50 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) та БСК₅ (ГДК = $3 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$), що не пов'язане з діяльністю РАЕС, а обумовлено підвищенням концентрації органічних речовин у воді р. Стир вище за течією до водозабору РАЕС.

Для концентрації ЗОВ у поверхневих водах України не встановлені ГДК. Досвід інших країн передбачає нормування даного показника в поверхневих водах. Зокрема згідно з [17] визначені граничні значення діапазону концентрацій ЗОВ: $\leq 5 \text{ mgC}/\text{dm}^3$ для I класу та $\leq 10 \text{ mgC}/\text{dm}^3$ для II класу. Згідно [18], 30-денний 50% перцентиль концентрації ЗОВ не повинен складати менше або більше 20% медіального значення сезонних змін фонових рівнів.

Отримані значення та статистичний розподіл концентрації ЗОВ у 2023 р. (табл. 2) дозволили провести аналіз їх змін з метою подальшої оцінки відповідності екологічних норм, згідно світової практики за [17, 18]. Слід відмітити, що за [19] показник ЗОВ в Україні нормується для водопровідної питної води, та не

повинен перевищувати 8 мгС/дм³. Даний норматив також необхідно враховувати, якщо води річки використовуються для потреб питного водопостачання.

Таблиця 2

Статистичний розподіл значень концентрації ЗОВ у воді р. Стир

Показник	До водозабору, мг/дм ³	Після скиду, мг/дм ³
Медіана:	9,11	9,81
50 % процентиль	11,31	11,50
- / +, %	+ 24,14	+ 17,22

Аналіз даних контролю показує, що значення концентрації ХСК, БСК₅ і ЗОВ води р. Стир незначно відрізняються на ділянках річки до і після скидів РАЕС (рис. 2).

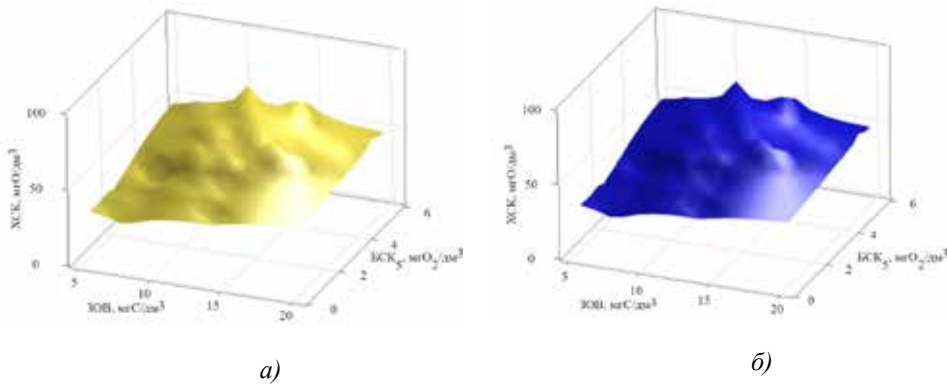


Рис. 2. Залежність формування концентрацій ХСК, БСК₅ і ЗОВ у воді р. Стир на ділянці до водозабору (а) та після водного скиду (б) РАЕС

Для оцінки зв'язку між змінними для концентрації ХСК, БСК₅ і ЗОВ в воді р. Стир було проведено встановлення щільності рядів, згідно методики дослідження [21] (рис. 3). Кореляція між значеннями ХСК, БСК₅ і ЗОВ виявилась позитивною, з середньою (r = 0,5-0,7) тісною зв'язку, а значимість зв'язку характеризувалась як значна (табл. 3).

Таблиця 3

Характеристика кореляційних залежностей концентрації БСК₅, ХСК та ЗОВ у воді р. Стир

Показник	r	p	Рівняння залежності
ЗОВ-БСК ₅	0,65	0,001	ЗОВ (0-20 мгС/дм ³): ЗОВ = 1,43 · БСК ₅ + 6,33 ЗОВ = 0,1093 · ХСК + 5,81
БСК ₅ -ХСК	0,76	0,001	БСК ₅ (0-6 мгО ₂ /дм ³): БСК ₅ = 0,16 · ЗОВ + 1,15 БСК ₅ = 0,0485 · ХСК + 0,79
ХСК-ЗОВ	0,58	0,005	ХСК (0-80 мгО/дм ³): ХСК = 12,24 · БСК ₅ + 7,27 ХСК = 3,0995 · ЗОВ + 9,58

Середня тіснота зв'язку між концентраціями ХСК, БСК₅ і ЗОВ може свідчити про внесок інших факторів впливу, зокрема температури води при формуванні концентрації показників. У результаті регресійного аналізу були отримані лінійні рівняння, що встановлюють зв'язок між показниками ХСК, БСК₅ і ЗОВ (табл. 3), вагові коефіцієнти яких відображують трансформаційні характеристики органічної речовини.

На діаграмах оцінки щільності ядра для окремих пар показників БСК₅, ХСК та ЗОВ відмічаються дві ділянки щільності ядра (рис. 3).

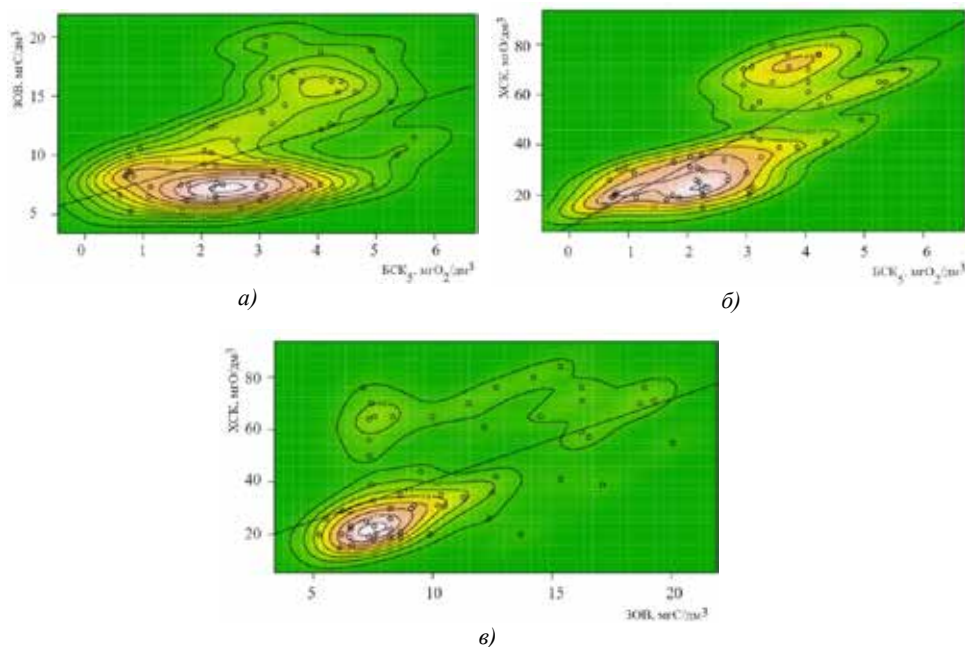


Рис. 3. Двовимірні діаграми оцінки щільності ядра зміни концентрації а) – ЗОВ та БСК₅, б) – ХСК та БСК₅, в) – ХСК та ЗОВ в воді р. Стир

Очевидно, що врахування факторів гідрологічного впливу (витрати води річки, температура води тощо) з відповідним розбиттям на піддіапазони концентрації призведе до підвищення показників тісноти кореляційного зв'язку та оптимізує прогнозування показників вмісту органічної речовини в р. Стир за рівняннями табл. 3.

Варто відмітити, що протягом року мінімальні значення ХСК, БСК₅ і ЗОВ в воді р. Стир припадали на зимні та весняні місяці, а в липні-жовтні спостерігався їх максимальний вміст у воді. Як відомо, сезонне збільшення вмісту органічної речовини в теплі періоди року пов'язане з процесами продукування та деструкції, що відбуваються під час фотосинтетичної діяльності фітопланктону [15].

Висновки. Досліджені процеси формування органічних речовин за результатами вимірювання показників ХСК, БСК₅ і ЗОВ у воді р. Стир в зоні впливу водного скиду РАЕС виявляють, що середні значення показників контролю води р. Стир незначно відрізняються на ділянках річки до і після скидів РАЕС.

Встановлені кореляційні залежності між показниками ХСК, БСК₅ і ЗОВ демонструють середню тісноту зв'язку ($r = 0,5-0,7$), а отримані регресійні рівняння дозволяють простежити лінійну функцію трансформаційних особливостей органічної речовини в поверхневих водах р. Стир. Результати дослідження є початковими даними для подальшого спостереження за можливими змінами показників ХСК, БСК₅ і ЗОВ в воді р. Стир. У цілому, результати досліджень свідчать про відсутність негативного впливу водних скидів РАЕС на баланс органічних речовин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Lee J., Lee S., Yu S. Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC. *Environ Monit Assess.* 2016. № 188, p. 252.
2. Chung S.Y., Venkatramanan S., Park N. Evaluation of physico-chemical parameters in water and total heavy metals in sediments at Nakdong River Basin, Korea. *Env. E. Sci.* 2016. № 75, p. 50. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4836-2>
3. Donata D., Gray N. F. (2010) Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *J. of Env. Sc. and H. Part A.* 2010. № 45:12, p. 1595-1600.
4. Aguilar-Torrejón J.A., Balderas-Hernández P., Roa-Morales G. Relationship, importance, and development of analytical techniques: COD, BOD, and, TOC in water—An overview through time. *SN Appl. Sci.* 2023. № 5, p. 118.
5. Costa S. P., Cunha E., Azevedo A. M., Pereira S. A., Neves A. F., Vilar A. G., Saraiva M. L. Microfluidic chemiluminescence system with yeast for rapid biochemical oxygen demand measurement. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018. № 6(5). pp. 6094–6101.
6. Recoules L., Jouanneau S., Thouand G., Gue A. M., Boukabache A. Towards a Miniaturized Device to Evaluate the BOD Parameter of Wastewater, *Int. J. of En. Sc. and Dev.* 2019. № 10 (6). pp. 178-182.
7. Si H., Pan N., Zhang X., Liao J., Rummyantseva M.N., Gaskov A. M., Lin S. 2019 A real-time on-line photoelectrochemical sensor toward chemical oxygen demand determination based on field-effect transistor using an extended gate with 3D TiO₂ nanotube arrays. *Sen. and Ac. B: Ch.* 2019. № 289, p. 106-113.
8. Report. Analysis of water regime, occurrence of floods and their consequences in the basin of the river Styр. [Електронний ресурс]. URL <https://uhmi.org.ua/> (дата звернення 02.04.2024).
9. Бедункова О.О., Кузнецов П.М. Формування карбонатної системи оборотної охолоджуючої води атомної електростанції та вплив на рН поверхневих вод при зворотних скидах. *Екологічні науки.* 2023. № 3(48). с. 163-168. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.есо.3-48.26>
10. Кузнецов П.М., Бедункова О.О. Порівняльний гідробіологічний моніторинг вод систем технічного водопостачання атомних електростанцій. *Водні біоресурси та аквакультура.* 2022. № 2(12). с. 180–190. <https://doi.org/10.32851/wba.2022.2.13>
11. ДСТУ ISO 5667-6-2001. Якість води. Відбирання проб. Частина 6. [Електронний ресурс]. URL: <http://online.budstandart.com/> (дата звернення 02.04.2024).
12. Barakat A., Baghdadi M., Rais J., Aghezzaf B., Slassi M. Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques. *International Soil and Water Conservation Research.* 2016. № 4. pp. 284-292.
13. Wessa P. Bivariate Kernel Density Estimation (v1.0.11) in Free Statistics Software (v1.2.1). [Електронний ресурс]. URL <http://www.wessa.net/> (дата звернення 02.04.2024).
14. Hajjgholizadeh M., Melesse A. M. Assortment and spatiotemporal analysis of surface water quality using cluster and discriminant analyses. *Catenia.* 2017. № 151. pp. 247-258.

15. Kahaer Y., Tashpolat N. Estimating Salt Concentrations Based on Optimized Spectral Indices in Soils with Regional Heterogeneity. *Journal of Spectroscopy*. 2019. № 15, 2402749. <https://doi.org/10.1155/2019/2402749>
 16. Нормативи екологічної безпеки водних об'єктів. [Електронний ресурс]. URL <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1369-12#Text> (дата звернення 02.04.2024).
 17. Sobczak P., Rosińska A. Concentration of Total Organic Carbon and Its Fractions in Surface Water in Poland and Germany. *Proceedings*. 2020. № 51. p. 35.
 18. Akhil S., Ajay G. Total organic carbon analysis in water – A review of current methods, *Materials Today: Proceedings*. 2022. № 65(8). p. 3881-3886.
 19. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною ДСанПіН 2.2.4-171-10. [Електронний ресурс]. URL <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text> (дата звернення 02.04.2024).
 20. Deebaska K., Rutkowska B., Szulc W., Gozdowski D. 2021 Changes in Selected Water Quality Parameters in the Utrata River as a Function of Catchment Area Land Use, *Water*. 2021. № 13(21):2989.
 21. Кузнецов П.М. Дослідження впливу підкислення водоциркуляційної системи на скиди сульфат-іонів зі зворотними водами. *Український журнал природничих наук*. 2023. № 6. с. 136-148. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.6.2023.14>
-