

<https://doi.org/10.15407/geotech2020.31.100>  
УДК 504.03 + 620.9

## Шкапенко В.В., Бужук Л.О., Жолуденко О.О., Литвиненко Ю.В., Фоміна Т.В., Вашенко Н.М., Желяк О.Д

**Шкапенко В.В.** к.геол.н., завідувач лабораторії ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», <https://orcid.org/0000-0002-0760-2907>

**Бужук Л.О.** к.геол.н., с.н.с ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», [l.a.buzhuk@gmail.com](mailto:l.a.buzhuk@gmail.com)

**Жолуденко О.О.** к.геол.н., с.н.с ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України»,

**Литвиненко Ю.В.** к.т.н., учений секретар ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», [yu.lytvynenko@ukr.net](mailto:yu.lytvynenko@ukr.net)

**Фоміна Т.В.** інженер ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України»

**Вашенко Н.М.** провідний інженер ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», [sotama@ukr.net](mailto:sotama@ukr.net)

**Желяк О.Д.** м.н.с ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», [zhelak@ukr.net](mailto:zhelak@ukr.net)

### ОБҐРУНТУВАННЯ ПОРОГОВИХ ЗНАЧЕНЬ ГІДРОХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ВОД Р. ПІВДЕННИЙ БУГ ЗГІДНО ВОДНОЇ РАМКОВОЇ ДИРЕКТИВИ ЄС

За результатами моніторингових досліджень ріки Південний Буг 2016 – 2019 рр. у літньо-осінній меженевий період вище та нижче Олександрівського водосховища для 19 гідрохімічних показників якості води вперше на деталізаційному рівні обґрунтовано порогові значення. Нашим дослідженням показано низьку інформативність середньоарифметичних значень показників та необхідність урахування розподілів величин для визначення порогових концентрацій. Методичний підхід полягає в детальному розгляді параметрів розподілів показників та визначенні порогових значень, які стануть основою уточнюючого віднесення вод до класів забруднення згідно рекомендаціям ЄС. Пріоритетними показниками є хімічне споживання кисню, вмісти фосфатів, нітратів, нітритів, хлоридів, сульфатів, калію, феруму, мангану та мінералізація. Уточнено референційні значення для таких показників, мг/дм<sup>3</sup>: мінералізація –  $\leq 870$ , натрій  $\leq 140$ , калій  $\leq 12,0$ , ферум  $\leq 0,20$ , манган  $0,05-0,08$ . Відповідно до загальної стратегії Водної рамкової директиви ЄС та Водного кодексу України встановлені нормативи повинні сприяти усуненню причин погіршення якості поверхневих вод. Дискусійним є питання щодо встановлення порогових значень та референційних інтервалів за хлоридами і фосфатами. Якщо за хлорид-іоном у межах норми знаходиться до половини спостережених вмістів, то за фосфатами у половині пунктів по всій дослідженій протяжності течії р. Пд Буг вмісти  $PO_4$  на 35 % перевищують норматив. Невідомо, чи досяжним є рекомендований норматив  $0,52$  мг/дм<sup>3</sup>. Загалом спроможність Олександрівського водосховища до самоочищення на сьогодні не є задовільною. Отримані результати виявляють гідрохімічну специфіку різних частин досліджених водних тіл. Вони застосовні для подальших динамічних спостережень, моделювання та системного аналізу з класифікаційною й прогностичною метою. Встановлені референційні значення можуть бути використані для дослідження валідності тих чи інших класифікацій оцінки забруднення. Установам, що виконують моніторинг водних тіл різних типів, рекомендується використовувати для обґрунтування референційних і порогових значень гідрохімічних показників первинні дані вже напрацьованих результатів моніторингу та інтегрувати їх у сучасні бази даних.

**Ключові слова:** Водна рамкова директива ЄС, гідрохімічні параметри, порогові значення, референційні значення, моніторинг вод, водне тіло.

**Вступ.** У 2014 р. Україною підписано Графік досягнення цілей по Водній рамковій Директиві (ВРД) ЄС. 4 жовтня 2016 р. прийнято Закон України «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо впровадження інтегрованих підходів в управлінні водними ресурсами за басейновим принципом» № 1641- VIII), розпочалося впровадження положень Директиви 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтова-

ривства у сфері водної політики» від 23 жовтня 2000 року [1] у Водний кодекс України і, відповідно, у практику управління водними ресурсами. План досягнення цілей по ВРД ЄС в Україні містить такі заходи [2]:

У 2017 – 2018 на законодавчому рівні закріплено визначення одиниці гідрографічного районування території України та розроблено Положення про басейнове управління [3]. У 2020 році заплановано закінчити районування річкових

басейнів та відпрацювати механізми управління міжнародними річками, озерами й прибережними водами. На 2024 рік мають бути підготовлені плани управління басейнами річок, проведення консультацій з громадськістю та публікація цих планів. В процесі імплементації ВРД оцінка якості поверхневих вод за гідрохімічними показниками відбувається в другу чергу. У 2017 р. на виконання статті 21 нової редакції Водного кодексу України (від 04.10.2016) затверджено новий Порядок здійснення державного моніторингу біологічних, гідроморфологічних, хімічних та фізико-хімічних показників [4].

На сьогодні по всіх великих ріках України виконано класифікування водних тіл згідно ВРД та оцінку еколого-біологічних і деяких гідрохімічних показників. Зібрано матеріали раніш проведених моніторингових досліджень та виконано нові за основними пунктами моніторингу. Українськими авторами вказується низька інтерпретабельність раніш виконаних досліджень через неналежне узагальнення, не завжди відповідний рівень аналітичних вимірів, неповні вихідні дані, надмірне усереднення, відсутність повторюваності під час ранжування водних тіл на класи тощо. За інформацією комісії ЄС (2007) [5], в Україні було недостатньо даних для класифікування вод за якістю відповідно до ВРД. Тепер стан справ дещо кращий, однак цього недостатньо для належного оцінювання вод за будь-якою систематикою.

Таким чином, відкритим питанням є надійне обґрунтування порогових значень показників якості води з подальшим присвоєнням водному тілу того чи іншого класу якості.

**Існуючі методичні підходи до класифікування вод за якістю. Гідрохімічний статус водного тіла.** Як пояснюють автори перших досліджень рік та водосховищ України згідно ВРД ЄС [2], хімічний статус водного тіла визначається за вмістом пріоритетних забруднювальних речовин. Це важкі метали (кадмій, плумбум, нікель, меркурій, перелік може змінюватись залежно від специфіки об'єкта моніторингу) та органічні речовини, що є токсичними для живих організмів. Усього до переліку пріоритетних на сьогодні віднесено 45 забруднювальних речовин: 33 – Директивою 2008/105/ЄС про екологічні стандарти у сфері водної політики та 15 – Директивою 2013/39/ЄС3, що вносить зміни до ВРД та Директив 2008/105/ЄС про пріоритетні речовини і Директивою Ради 91/676/ЄЕС (1991) «Про захист вод від забруднення, спричиненого нітратами з сільськогосподарських джерел».

Класи якості поверхневих, питних і підземних вод зазвичай рівномірно охоплюють діапазони вимірювань, що виправдано для нормально розподілених величин. У п'яти або семи рівневих класифікаціях гідрохімічні дані усереднюються та сумуються з іншими показниками, іноді із використанням вагових оцінок [6]. Без дослідження зв'язків між різними групами показників ці класи не презентують внеску кожної речовини та можуть мати різну «чутливість» до зміни складу води.

Гідрохімічний статус входить п'ятим блоком до системи біологічних, екологічних та деяких гідрохімічних показників *River Quality and Biodiversity Assessment (RQBA)* та оцінюється разом із ними за 5-бальною шкалою, як і в [6]: 1 – відмінний, 2 – добрий, 3 – задовільний, 4 – поганий і 5 – дуже поганий. За Директивою про ґрунтові води [7], гідрохімічний статус характеризується лише за двома класами – «Добрий» та «Неспроможний досягнути доброго». Такий начебто дуже простий поділ базується на точно визначених порогових значеннях усіх необхідних пріоритетних речовин і є практичним для оперативного моніторингу вмістів забруднювачів.

**Попередні дослідження водних тіл басейну р. Південний Буг.** В басейні р. Південний Буг *період регіональні дослідження згідно ВРД ЄС* у 2010-2013 рр. проведено Інститутом гідробіології НАНУ з використанням усіх наявних даних Гідрометеослужби та різних галузевих установ. Метою було визначити першочергові для моніторингу природні, істотно змінені та штучні водні тіла. Південний Буг було охоплено по всій його протяжності від Хмельницького до Миколаєва. Проаналізовано біологічні дескриптори, а також вмісти загального азоту й фосфору в межах 15 водних тіл [8]. У зоні впливу Південноукраїнського енергетичного комплексу (ПУЕК) було зібрано дані по двох постійних водопунктах моніторингової мережі Гідрометеослужби – верхній нижче м. Первомайськ (вище ПУЕК, код водного тіла *ua\_pdb\_11*) і нижній за смт. Олександрівка (нижче греблі Олександрівського водосховища та Олександрівської ГЕС, *ua\_pdb\_13*) та верхній б'єф греблі Олександрівського водосховища, питний водозабір м. Южноукраїнськ, *ua\_pdb\_12*. Визначення вмісту азоту й фосфору виконано лише у пунктах *ua\_pdb\_12* і *ua\_pdb\_13*. Поділ на класи здійснювався від межі аналітичних визначень рівномірно по всьому діапазоні значень, розподіли величин не розглядалися. Авторами [8, 9] здійснено систематизацію Директив ЄС щодо загальних визначень водних тіл, визначення класів забруднення вод, Директиви про нітрати. Надано вичерпний перелік рекомендованих аналітичних методів визначення речовин, порівняно пріоритетні речовини за діючим в Україні стандартами.

Наведені дослідження здійснено на регіональному рівні, оперативним моніторингом встановлено лише орієнтовні особливості для всієї р. Південний Буг, зокрема забруднення фосфатами. Авторами констатується часто недостовірний рівень визначень за елементами та сполуками від різних установ.

Далі на етапі дослідницького моніторингу актуальним є чіткіше розділення поверхневих вод на класи за якістю в межах конкретних ділянок та встановлення причин забруднення.

В роботі [10] детально порівняно діючі в Україні стандарти щодо питних вод та вод господарського призначення, українські й зарубіжні. Наголошується на важливості застосування деталізаційних досліджень та врахування специфіки об'єкта

моніторингу для отримання надійніших референційних значень.

**Комплексний моніторинг ДУ «ІГНС НАН України».** ДУ «ІГНС НАН України» з 2000х років виконує комплексний гідрохімічний, радіоекологічний, інженерно-геологічний моніторинг впливу Ташлицької ГАЕС та Олександрівського водосховища на воду р. Південний Буг. Зокрема, в узагальненні багаторічної динаміки фізико-хімічних і хімічних показників використано власні дослідження та дані моніторингу, що проводять підрозділи Гідрометеослужби України за останні сорок років (Жолуденко, Герцюк, 2010, та ін.).

Середньобагаторічні значення мінералізації, хлоридів, сульфатів, катіонів та інших головних іонів за інтервали 1980 – 1990, 1990 – 1997, 1998 – 2008 [11], 2009 – 2014 [12] майже не виходять за межі нормативів та мають тенденцію послідовно збільшуватись. Ці вмісти суттєво не відрізнялись у двох головних пунктах спостережень – на водопосту м. Первомайськ вище зони впливу Ташлицької ГАЕС (ТГАЕС) та нижнього водопосту смт. Олександрівка. Багаторічні узагальнення за середньоарифметичними значеннями доводять, що збільшення потужностей Южноукраїнської АЕС (ЮУ АЕС), роботи ТГАЕС та підняття рівня води в Олександрівському водосховищі до відмітки 16,9 м не сприяли погіршенню хімічних показників якості води р. Південний Буг, зокрема мінералізації, вмістів сульфатів, хлоридів, натрію, калію, магнію.

Із цих вмістів була спроба згенерувати орієнтовні референційні значення для досліджених водних тіл, однак роботи у зазначені багаторічні проміжки за окремими пунктами (загальна кількість до 17) виконувались різними установами та не завжди можливо було отримати первинні, не усереднені дані. Для представницької статистики бракувало даних однотипних вимірювань.

Багаторічні спостереження включали всі гідрохімічні показники санітарного стану води – амонійний азот, нітрати, нітри-ти, фосфати, хімічне та біохімічне споживання кисню тощо, які дають уявлення про вплив різноманітної господарської діяльності на якість води. Довгоперіодні зміни макрокомпонентів вод, сапробіологічних показників та важких металів за даними ІГБ НАНУ та ДУ «ІГНС НАН України» за усередненими даними свідчили про здатність Ташлицького й Олександрівського водосховищ до самоочищення. Джерелами забруднень, не пов'язаних з ЮУ АЕС, є численні сільськогосподарські об'єкти, побудові скиди, нафтопродукти з переробних підприємств тощо.

З 2016 року всі аналітичні визначення виконано в лабораторіях ДУ «ІГНС НАН України» за актуальними стандартними методиками, це дозволило отримати дані достатньої достовірності для обґрунтування фону більшості фізико-хімічних та хімічних показників якості вод.

**Метою** нашого дослідження є встановлення порогових значень гідрохімічних показників якості вод на території впливу ПУЕК для Олександрівського водосховища та ріки Південний Буг вище та нижче водосховища, враховуючи особливості розподілів показників. Ці значення будуть використані для вирішення завдань деталізаційного моніторингу за стандартами ВРД ЄС.

**Об'єкт і методи досліджень.** Всі водні тіла багаторічного моніторингу зони впливу Ташлицької ГАЕС (ТГАЕС) і Олександрівського водосховища (ОВ) займають територію місцевого водозбору р. Південний Буг на відстані від південної околиці м. Южноукраїнськ до нижнього б'єфу греблі Олександрівської ГЕС (ОГЕС). Ця територія чинить найбільший вплив на каскад гідроелектростанцій та сама перебуває під впливом водосховищ (зони затоплення, підтоплення, переформування берегів і т.д.). За останнім узагальненням 2017 р. [13], гідрохімічними параметрами-індикаторами впливу ТГАЕС є мінералізація, рН, вмісти хлоридів, сульфатів, і відповідно натрію й магнію, вміст калію є індикатором впливу скидання вод з ТГАЕС. Супутнім результатом моніторингу ІГНС НАНУ була оцінка більшості стандартних показників соляного складу, трофо-сапробіологічних показників (сполуки азоту, фосфати, купрум, хімічне та біохімічне споживання кисню та ін.), специфічних речовин токсичної дії (метали, нафтопродукти, СПАР, феноли) поверхневих та підземних вод басейну р. Південний Буг.

У цій статті ми презентуємо розподіли макро- і мікрокомпонентів, мінералізації і рН, виміряних у літні меженеві періоди 2016 – 2019 років у р. Південний Буг вище та нижче Олександрівських водосховища та ГЕС, з урахуванням впливу солонуватих вод Ташлицької водойми охолоджувача (ТВО), Ташлицької ГАЕС і Бакшалинського водосховища. Загалом досліджено 21 гідрохімічний показник у 9 – 12 пунктах спостережень на 41 км вниз по течії р. Південний Буг від верхів'я ТГАЕС до нижнього б'єфу греблі ОГЕС (табл. 1, рис. 1).

Усі показники вимірювались Лабораторією оцінки параметрів якості довкілля ІГНС НАНУ за діючими міжнародними стандартами (ISO). Апаратура – портативний рН-метр Hach SensIon-3, портативний кондуктометр Hach SensIon-5. Спектрофотометром Hach Lange DR 2800 визначено вмісти важких металів, нітратів, нітри-тів, амонійного азоту, ортофосфатів і сульфатів (Т. Фоміна, Н. Ващенко, О. Желяк). Натрій і калій визначались фотометром полум'я. Важкі метали та в окремих пробах натрій і калій визначено атомно-абсорбційним методом (С. Кузенко). Достовірність польових та лабораторних визначень мінералізації та співвідношення аніонів і катіонів оцінювалась за нормами [14]. Відносні похибки визначення елементів і сполук не перевищували 10 – 12 %.

Статистичну обробку виконано за двома масивами гідрохімічних даних – Масивом В з проб р. Пд Буг вище ОВ та Масивом Н нижче ОВ (див. табл. 1).

У директиві щодо ґрунтових вод 2016 року [7] особливий акцент зроблено на ідентифікування стійких тенденцій до зростання забруднення та їх виправлення. Загальною рекомендацією є використовувати 75 % квантиль від проаналізованих вмістів (або від затверджених нормативів) як порогове значення погіршення якості вод. Очевидно, слід враховувати особливості розподілів величин, це у світовій практиці є стандартом «за замовчуванням».

Цей рекомендований поріг може бути адаптований відповідно до місцевих обставин, що виправдовує різне значення відсотка. Такі підходи широко застосовуються [15]. Базово для водних об'єктів розглянуті в [16].

Методичний підхід до встановлення порогових і референційних значень полягає в детальному розгляді параметрів розподілів показників та точному визначенні порогового значення. Застосовність такого підходу демонструємо у цій публікації для водних тіл р. Південний Буг та Олександрівського водосховища за період 2016-2019 рр. в літньо-осінню межень.

Як буде показано детально далі, всі розподіли вимірних величин полімодальні. Відповідно, щоб визначити, які значення вважати пороговими, а діапазони – референційними, недостатньо лише таблиці статистичних характеристик. Інтервальна гістограма показників (для вирішення нашого завдання кількість інтервалів була близькою до кількості спостережень, щоб відобразити всі особливості розподілу) є доброю візуалізацією, але не дозволяє визначити порогове значення з належною точністю. Чіткі межі інтервалів величин після медіанного значення, де відбувається їх значуще підвищення, можна оперативно візуально визначити за кумулятивними гістограмами (рис. 2), однак за ними складно порівнювати особливості розподілів значень показників.

Табл. 1. Пункти спостережень

Table 1. Observation points

Пункт,мас в	Роки	Локація
1; В	2017-2019	Течія р. Пд Буг вище контакту з водами ТГАЕС
2; В	2017-2019	Верхня частина ТВО
5; В	2016, 2018, 2019	Нижній б'єф греблі ТГАЕС
8; В	2016, 2017	Верхня частина ОВ
9; Н	2016	Гирло р. Бакшала – р. Пд Буг
12; Н	2016-2019	Середя частина ОВ
13; Н	2016, 2019	Верхній б'єф греблі ОГЕС
14; Н	2016, 2017, 2019	Нижній б'єф греблі ОГЕС

На рисунку 3 наведено приклад ненадійності застосування середньоарифметичних значень порівняно з медіаною на прикладі гістограми вмістів хлорид-іону. Тобто надмірно екстремальні значення спотворюють середнє, але одне таке значення у нашій вибірці з 12 проб ніяк не вплинуло на медіану.

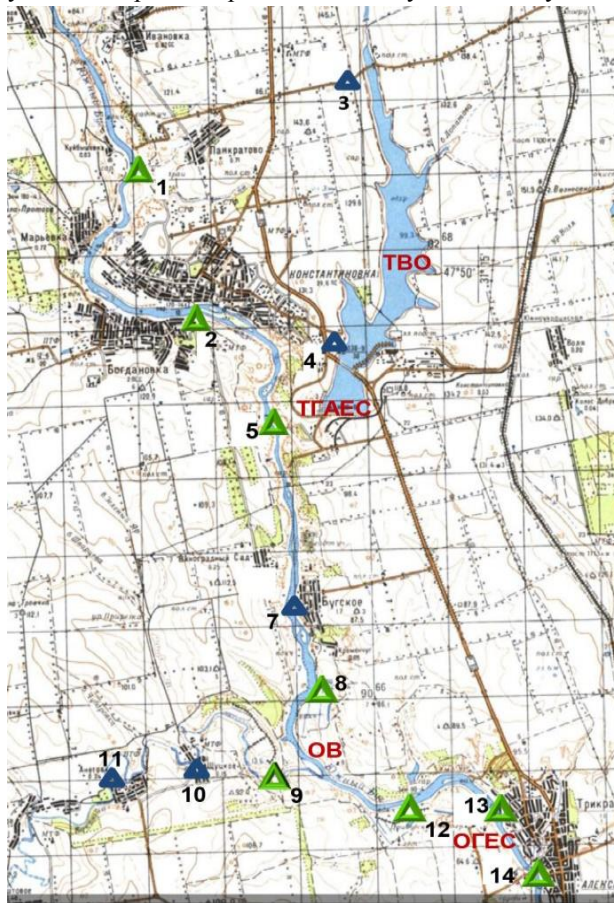


Рис. 1. Схема пунктів спостережень. Більші за розміром (1, 2, 5, 8, 9, 12, 13, 14) – опрацьовані в статті пункти спостережень.

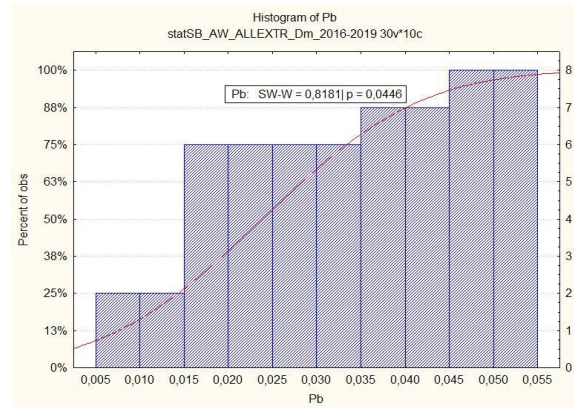
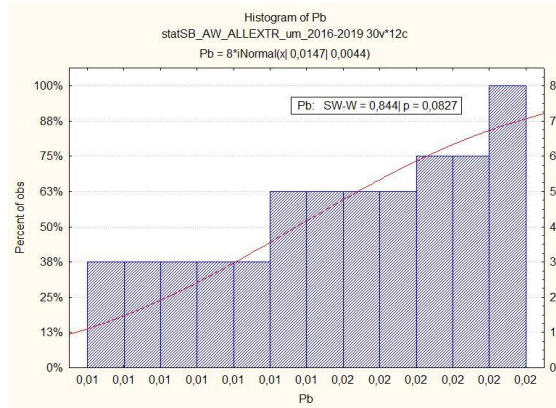
Fig. 1. Scheme of observation points. Larger in size (1, 2, 5, 8, 9, 12, 13, 14) – processed in this paper observation points

### Результати та обговорення

**Вихідні дані.** Параметри з вибірки показників по річці вище ОВ не мають особливостей з розташування пікегів чи за роками спостережень. У вибірці з показниками водосховища й нижньої течії р. Пд Буг прослідковуються такі особливості значень за роками спостережень. Мінералізація послідовно зростає з 2016 по 2019 рік від 819 до 880 мг / дм<sup>3</sup> в Олександрівському водосховищі і ОГЕС та від 801 до 891 мг / дм<sup>3</sup> нижче ОГЕС. Це підтверджує обережно зазначене у попередніх розглядах багаторічних досліджень за усередненими параметрами підвищення TDS на водопосту смт. Олександрівка порівняно з м. Первомайськ. Воно становило близько 11 % і пов'язане зі

збільшенням вмісту сульфатів і хлоридів (у 2016 та 2018 рр. перевищують 160 мг/дм<sup>3</sup>), магнію та натрію, що засвідчує їх надходження до р. Південний Буг внаслідок "продувки" ТВО

[13]. Подібна тенденція спостерігалась останню декаду і у досліджених нами пробах.



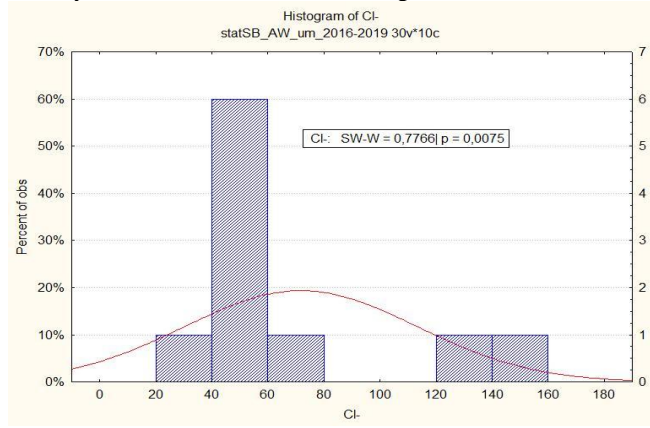
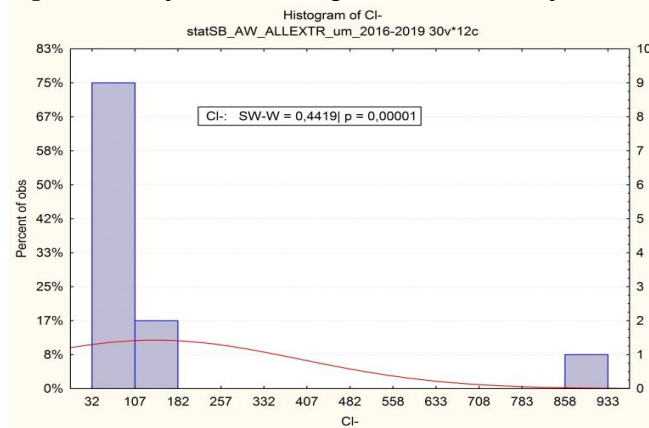
### Pb

Ріка Пд Буг вище Олександрівського вдсх  
Pivdenniy Bug river above Olexandrivske reservoir

Ріка Пд Буг нижче Олександрівського вдсх  
Pivdenniy Bug river below Olexandrivske reservoir

Рис. 2. Приклад визначення порогового значення плумбуму у двох масивах даних за кумулятивною гістограмою

Fig. 2. An example of determining the threshold for the plumbum in two arrays of data with a cumulative histogram



### Cl

Рис. 3. Гістограми розподілу хлорид-іону з екстремумами і без екстремумів

Fig. 3. Histograms of chloride ion distribution with extremes and without extremes

**Точні значення параметрів розподілів та порогові значення** вмістів показників наведено в Табл.х 2 і 3. Для всіх досліджених гідрохімічних показників побудовано гістограми розподілів інтервальні та кумулятивні. За критерієм Шапіро-Уїлка жоден показник не має нормального розподілу, всі дані полімодальні. Діапазони показників вод р. Пд Буг вище та нижче Олександрівського водосховища близькі, якщо не враховувати екстремуми. Загалом у пунктах нижче ОВ більше показників мають максимуми, які значно перевищують встановлені нормативи.

На рисунку 4 та в Табл.х бачимо, що у верхній течії більшість значень TDS, Cl, Na є нижчими, ніж для нижньої течії. Для магнію і сульфатів приблизно однакові. Значення калію вищі у вибірці у верхній течії через вплив ТВО. Тобто з аналізу

гістограм видно гідрохімічні особливості різних частин досліджених водних тіл.

Нітрати у нижній течії мають вузький прийнятний діапазон. Діапазон вмістів фосфатів дещо вужчий у верхній течії р. Південний Буг, але у двох вибірках половина значень становить 0,70-0,76 мг/дм<sup>3</sup>, тобто суттєво перевищує нормативи. Підтверджується регіональна забрудненість ріки фосфатами. Ферум і манган разом з рН вважаємо індикаторами зміни хімічних і біологічних показників, їхні вмісти в умовній нормі, але переважають високі значення. У верхній течії розглянутої ділянки р. Південний Буг діапазон значень феруму ширший. Медіанні значення мангану вищі у пунктах нижче ОВ.

Вмісти нітратів, нітритів, фосфатів та феруму у водах р. Пд Буг вище та нижче Олександрівського водосховища свідчать,

що через ОВ води ріки частково очищуються від надлишку цих забруднювачів. Проте забруднення фосфатами є стійким по всій течії дослідженої ділянки ріки. Значення хімічного споживання кисню, мінералізації, сульфатів, калію, натрію є підвищеними або досить високими по всій течії Пд Бугу, тобто спроможність водосховища до самоочищення на сьогоднішній день не є задовільною. Підвищену мінералізацію та відносно високі вмісти калію не слід пов'язувати лише з впливом водою ПУЕК, щодо джерел забруднення – потрібні спеціальні дослідження. Оскільки мінімальні вмісти калію в обох масивах близькі до медіанних, зазначимо, що поріг чутливості методики визначення калію становить  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ . Тобто ефекту підлоги нема, вмісти  $6 \text{ мг/дм}^3$  є природньо-техногенним фоном для досліджених водних тіл. У пунктах спостережень на Ташлицькій ВО та Бакшалинському вдх вмісти калію у літньо-осінню межнє 2016 – 2019 рр. становили від  $15,5$  до  $30,0 \text{ мг/дм}^3$ , найнижчі вмісти спостерігались у 2019 р.

Щодо важких металів, з таблиць і гістограм видно наявність ефекту підлоги для більшості елементів, тобто середні чи медіанні часто дорівнюють мінімумам – нижня межа вимірювань недостатньо чутлива для виявлення специфіки досліджених проб води. Нечисленні екстремуми не перевищують діапазон аналітичних визначень та вказують на спроможність використаних методик ресструвати підвищені вмісти металів. У досліджених пробах підвищених значень металів, за винятком феруму, не виявлено. Зазначимо, що аналітичні пороги чутливості – соті частки  $\text{мг/дм}^3$  та використані методики відповідають сформульованим у ВРД ЄС вимогам до точності вимірювань. Тобто сильного забруднення р. Пд Буг важкими металами не спостерігається, для деталізації динаміки їх вмістів потрібні більш точні аналітичні методики, які за необхідності можна застосувати.

Значення понад визначений верхній персентиль (див. табл. 2, 3) слід приймати як показники погіршення якості води, навіть якщо вони нижчі за відомі нормативи. Ці діапазони зведені для двох розглянутих виборок. В таблиці 4 згруповано параметри розподілів гідрохімічних показників вище та нижче Олександрівського водосховища. Звертає на себе увагу вдвічі підвищений відносно встановленого галузевого нормативу вміст хлорид-іону. Нормативне значення  $52 \text{ мг/дм}^3$  відповідає медіанному вмісту хлоридів у пунктах вище ОВ. Нижче ОВ медіанні значення підвищені вдвічі. Отже, підтверджується встановлений раніше галузевий норматив. Вмісти фосфатів у більшості пунктів перевищують нормативні значення, причому вже медіанні вмісти становлять  $0,70 \text{ мг/дм}^3$  проти норми  $0,52 \text{ мг/дм}^3$ . Приймаємо за порогове значення  $0,52 \text{ мг/дм}^3$ .

Отже, за встановленими нами референційними і пороговими значеннями для дослідженої частини р. Пд Буг та Олександрівського водосховища підтверджено діючі нормативи за рН, сульфатами, хлоридами, гідрокарбонат-іоном, кальцієм та маг-

нієм (лужність, твердість), ХСК, нітратами, нітридами, іонами амонію.

Оскільки норматив за хлоридами відображає реальну специфіку їх вмістів у пунктах спостережень, відповідно потрібно дещо знизити порогове значення також за натрієм та прийняти отримане нами значення за калієм. За важкими металами порогові значення можливо точно встановити лише для феруму й мангану. За манганом референційний діапазон майже відповідає діючому нормативу, за ферумом слід прийняти дещо нижчий від нормативного поріг. Також і виміряні безпосередньо у водоймах значення мінералізації слід приймати нижчими за діючий норматив.

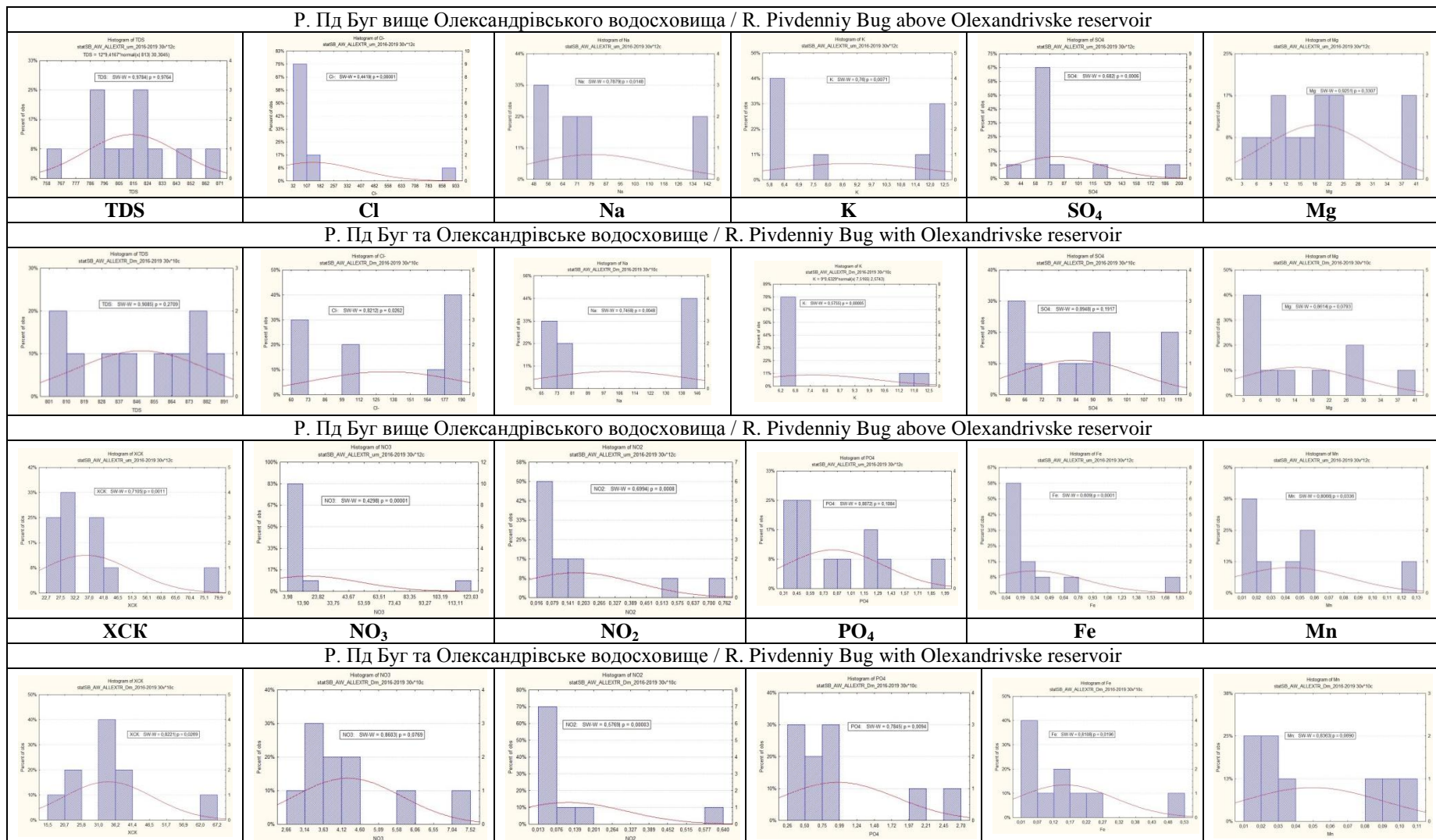
**Обговорення.** Щоб прослідкувати початок загальної тенденції у зміні показників впродовж щорічних спостережень у літній сезон, для дослідженого водного тіла достатньо трьох-чотирьох періодів спостережень із подальшою детальною статистичною обробкою. За результатами детальних спостережень надалі можна буде формувати середньобаторічні узагальнення. Банальне застосування середньоарифметичних значень не має ніякого ефекту, крім підтвердження приблизного регіонального фону.

Оскільки діапазони гідрохімічних показників у різних частинах течії Пд Бугу близькі, значення за всіма пунктами можна використовувати для визначення референційного інтервалу. Пріоритетними гідрохімічними показниками деталізаційного моніторингу для дослідженої ділянки р. Південний Буг вище та нижче Олександрівського водосховища слід вважати мінералізацію, хімічне споживання кисню, вмісти фосфатів, нітрів, нітритів, хлоридів, сульфатів, калію, феруму, мангану. Діючі нормативи для питних та поверхневих вод підходять для інформативної оцінки більшості пріоритетних гідрохімічних показників. Відповідно до загальної стратегії ВРД ЄС та Водного кодексу України, встановлені нормативи повинні сприяти усуненню причин погіршення якості поверхневих вод.

Уточнено референційні значення для таких показників,  $\text{мг/дм}^3$ : мінералізація –  $\leq 870$ , натрій  $\leq 140$ , калій  $\leq 12,0$ , ферум  $\leq 0,20$ , манган  $0,05-0,08$ .

Дискусійними є порогові значення та референційні інтервали за хлоридами і фосфатами. Якщо за хлорид-іоном у межах норми знаходиться до половини спостережених вмістів, то за фосфатами у половині пунктів всією дослідженою протяжністю течії р. Пд Буг вмісти  $\text{PO}_4$  на 35 % перевищують норматив. Невідомо, чи досяжним є рекомендований норматив  $0,52 \text{ мг/дм}^3$ .

За нітратами та нітридами медіанні вмісти у водах вище ОВ наближаються до нормативного порогу, однак у пунктах нижче ОВ ці значення знижуються, тобто стосовно сполук азоту водні тіла наразі самоочищуються. За більшістю елементів якість води р. Пд Буг не відповідає вимогам до чистих питних вод.



**Рис. 4.** Гістограми розподілів гідрохімічних показників р. Південний Буг вище та нижче Олександрівського водосховища

**Fig. 4.** Histograms of distributions of hydrochemical parameters of the Pivdenniy Bug River above and below the Olexandrivske reservoir

**Табл. 2.** Параметри розподілів гідрохімічних показників верхньої та середньої течії р. Південний Буг та Олександрівського водосховища (масив В)  
**Table 2.** Distribution of parameters of the hydrochemical indices of upper and middle flow of the Southern Bug River and the Olexandrivske reservoir (array U)

Ознака	N	Мода	Медіана	Середнє	Мінімум	Максимум	Діапазон	25% квартиль	Верхній перцентиль, вміст / %	Асиметрія	Екセス	Стандартне відхилення	Критерій Шапіро-Уїлка	Відомі нормативні значення
Variable	N	Mode	Median	Mean	Minimum	Maximum	Range	25% quartile	Upper percentile, content / %	Skewness	Kurtosis	Standard deviation	Shapiro-Wilk criterion	Known normative values
pH, од.	12	n	<b>7,66</b>	7,61	7,08	8,12	1,04	7,19	<b>8,03 / 75</b>	-0,09	-1,92	0,41	0,87	<b>6,5-8,5</b>
T, °C	12	23,0	23,2	23,8	20,4	26,7	6,3	22,8	<b>25,2 / 75</b>	0,03	-0,49	1,9	0,94	-
<sup>4</sup> TDS in situ, мг/дм <sup>3</sup>	12	n	<b>816</b>	813	758	871	113	793	<b>833 / 84</b>	0,21	0,37	30	0,98	<b>≤1115<sup>1</sup></b>
HCO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	n	<b>244</b>	250	125	370	245	218	<b>329 / 75</b>	-0,23	-0,27	76	0,94	<b>≤ 425<sup>2</sup></b>
SO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	n	<b>66</b>	79	30	<b>200</b>	170	64	<b>87 / 84</b>	2,32	6,22	43	0,68	<b>≤ 95<sup>1</sup></b>
Cl <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	50	<b>54</b>	<b>141</b>	32	<b>933</b>	901	49	<b>107 / 75</b>	3,33	11,30	252	0,44	<b>≤ 56<sup>1</sup></b>
Ca, мг/дм <sup>3</sup>	12	n	<b>63</b>	<b>81</b>	22	<b>187</b>	165	35	<b>91 / 67</b>	0,81	-0,75	56	0,88	<b>≤ 180<sup>3</sup></b>
Mg, мг/дм <sup>3</sup>	12	10	<b>18</b>	19	3	41	38	10	<b>25 / 83</b>	0,73	0,00	12	0,93	<b>≤ 50<sup>1</sup></b>
Na, мг/дм <sup>3</sup>	9	50	<b>71</b>	80	48	142	94	50	<b>79 / 78</b>	1,19	0,08	36	0,79	<b>≤ 170<sup>1</sup></b>
K, мг/дм <sup>3</sup>	9	n	<b>7,5</b>	8,9	5,8	12,5	6,7	6,2	<b>12,0 / 67</b>	0,21	-2,46	3,1	0,76	<b>2,0-20,0<sup>2,3</sup></b>
XCK, мг/дм <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	12	30,6	<b>30,6</b>	35,8	22,7	<b>79,9</b>	57,2	26,9	<b>37,0 / 58</b>	2,50	7,24	15,2	0,71	<b>≤ 37,0<sup>1</sup></b>
PO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	n	<b>0,70</b>	<b>0,83</b>	0,31	<b>1,99</b>	1,68	0,43	<b>1,29 / 83</b>	1,09	0,90	0,51	0,89	<b>≤ 0,52<sup>1</sup></b>
NO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	4,43	<b>5,53</b>	17,22	3,98	<b>123,03</b>	119,05	4,43	<b>5,85 / 58</b>	3,36	11,45	33,62	0,43	<b>≤ 6,50<sup>2,3</sup></b>
NO <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	0,016	<b>0,080</b>	0,17	0,02	<b>0,76</b>	0,75	0,03	<b>0,080 / 50</b>	2,01	3,50	0,23	0,70	<b>≤ 0,075<sup>2,3</sup></b>
NH <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	9	0,01	<b>0,01</b>	0,03	0,01	0,17	0,17	0,01	<b>0,03 / 89</b>	2,89	8,49	0,05	0,51	<b>≤ 0,44<sup>2,3</sup></b>
Fe, мг/дм <sup>3</sup>	12	0,06	<b>0,15</b>	0,33	0,04	<b>1,83</b>	1,79	0,06	<b>0,19 / 58</b>	2,73	7,98	0,51	0,61	<b>≤ 0,10-0,30<sup>2,3</sup></b>
Cu, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02#	<b>0,02#</b>	0,03#	0,005	0,08	0,08	0,02	<b>0,03 / 75</b>	2,23	5,77	0,02#	0,71	<b>≤ 0,01 / 1,00<sup>3</sup></b>
Mn, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,01	<b>0,03</b>	0,04	0,01	0,13	0,12	0,01	<b>0,05 / 64</b>	1,78	3,63	0,04	0,81	<b>≤ 0,05 / 0,1<sup>2,3</sup></b>
Ni, мг/дм <sup>3</sup>	8	n	<b>0,02#</b>	0,02#	0,01	0,02#	0,01	0,02#	#	-1,71	2,95	0,00#	0,78	<b>≤ 0,02-0,05 / ≤ 0,10<sup>3</sup></b>
Pb, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,01#	<b>0,02#</b>	0,02#	0,01	0,02	0,01	0,01#	<b>0,02 / 63#</b>	0,01	-1,92	0,00#	0,96	<b>≤ 0,005 / 0,01-0,03<sup>3</sup></b>
Zn, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,01#	<b>0,01#</b>	0,04	0,005#	0,25#	0,25	0,01#	#	2,82	7,98	0,01#	0,84	<b>≤ 0,005 / 0,1-0,5</b>
Sr, мг/дм <sup>3</sup>	8	n	<b>0,49</b>	0,71	0,31	2,00	1,69	0,39	<b>0,87 / 87</b>	2,26	5,49	0,55	0,44	<b>&lt;7,00<sup>2</sup></b>
Cr, мг/дм <sup>3</sup>	12	0,02#	<b>0,02#</b>	0,02#	0,01	0,04	0,03	0,02	<b>0,03 / 67#</b>	1,07	0,26	0,01#	0,84	<b>≤ 0,005 / &lt; 0,05<sup>3</sup></b>

Примітка для таблиць 2 і 3. <sup>1</sup> – Галузеві, діючі на ПУЕК, для р. Південний Буг та Олександрівського водосховища. <sup>2,3</sup> – за [17-19]. <sup>4</sup> - TDS in situ – виміряна безпосередньо в пункті моніторингу мінералізація. За [14], для поверхневих вод, референційний діапазон співвідношення мінералізації, виміряної in situ, TDS до суми всіх катіонів та аніонів за лабораторними вимірами M, TDS / M = 0,50-0,75. Отримані нами результати на 92-95 % відповідають цьому критерію. Жирним курсивом відмічено медіану та верхній перцентиль за кумулятивними гістограмами (75-90 % вмістів) у таблиці 2 або нижче у таблиці 3. Курсивом відмічено середні, які суттєво відрізняються від медіан. Значком # позначено близькі медіани, моди, середні, мінімуми, максимуми, стандартні відхилення елементів, що свідчить про недостатню чутливість застосованої методики аналітичних визначень по верхній або нижній межі. Відповідно, для цих елементів неможливо визначити верхній або (і) нижній поріг фонових значень. Насиченим кольором відмічено перевищення встановлених нормативів або наближення до них у 40 – 50 % пунктів спостережень. Жирним шрифтом позначено будь-яке перевищення відомих нормативів та самі нормативи.

Note for Tables 2 and 3. <sup>1</sup> - Industrial operating on PUEK for the Southern Bug River and the Olexandrivske Reservoir. <sup>2,3</sup> - by [17-19]. 4 - TDS in situ is measured directly at the monitoring point. According to [14], for surface waters, the reference range for the ratio "measured in situ TDS to the sum of all cations and anions according to laboratory measurements M", TDS / M = 0.50-0.75. The results we obtained at 92-95% have met this criterion. Bold italics indicate the median and upper percentile by cumulative histograms (75-90% of content) in Table 2 or below in Table 3. The italics indicate averages that are significantly different from the median. The # symbol indicates close medians, modes, averages, minimums and standard deviations of the elements, indicating that the applied analytical method of the upper or lower bounds is not sensitive enough. Accordingly, it is not possible to determine the upper or (and) lower threshold of background values for these elements. A rich color indicates an excess of established standards or approaching them in 40 - 50% of observation points. Bold indicates any excess of known standards and standards themselves



**Табл. 3.** Параметри розподілів гідрохімічних показників середньої та нижньої течії р. Південний Буг та Олександрівського водосховища (масив Н)  
**Table 3.** Parameters of distributions of hydrochemical indices of the average and lower flow of the Southern Bug River and of the Olexandrivske reservoir (array L)

Ознака	N	Мода	Медіана	Середнє	Мінімум	Максимум	Діапазон	25% квартиль	Верхній перцентиль, вміст / %	Асиметрія	Екцес	Стандартне відхилення	Критерій Шапіро-Уїлка	Відомі нормативні значення
Variable	N	Mode	Median	Mean	Minimum	Maximum	Range	25% quartile	Upper percentile, content / %	Skewness	Kurtosis	Standard deviation	Shapiro-Wilk criterion	Known normative values
pH, од.	10	n	<b>8,18</b>	8,04	7,24	8,60	1,36	7,70	<b>8,40 / 90</b>	-0,73	0,08	0,41	0,94	<b>6,5-8,5</b>
T, °C	10	n	<b>24,0</b>	23,5	20,0	26,8	6,8	20,4	25,44 / 70	-0,25	-1,79	2,6	0,88	-
<sup>4</sup> TDS in situ, мг/дм <sup>3</sup>	10	n	<b>851</b>	848	801	891	90	819	<b>870 / 80</b>	-0,21	-1,69	34	0,91	<b>≤1115<sup>1</sup></b>
HCO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	10	195	<b>268</b>	251	31	344	313	195	<b>313 / 80</b>	-1,52	2,72	94	0,86	<b>≤ 425<sup>2</sup></b>
SO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	10	90	<b>82</b>	83	60	<b>119</b>	59	62	<b>85-115 / 80</b>	0,65	-0,60	21	0,89	<b>≤ 95<sup>1</sup></b>
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	10	190	<b>112</b>	132	60	<b>190</b>	130	66	<b>112-164 / 50</b>	-0,26	-2,02	56	0,82	<b>≤ 56<sup>1</sup></b>
Ca, мг/дм <sup>3</sup>	10	n	<b>75</b>	84	23	152	129	55	<b>120 / 80</b>	0,29	-1,17	44	0,94	<b>≤ 180<sup>3</sup></b>
Mg, мг/дм <sup>3</sup>	10	3	<b>11</b>	15	3	41	39	3	<b>25-40 / 90</b>	0,82	-0,44	14	0,86	<b>≤ 50<sup>1</sup></b>
Na, мг/дм <sup>3</sup>	9	n	<b>78</b>	103	65	146	81	70	<b>138 / 67</b>	0,25	-2,50	38	0,75	<b>≤ 170<sup>1</sup></b>
K, мг/дм <sup>3</sup>	9	6,3#	<b>6,3</b>	7,5	6,2#	12,5	6,3	6,2	<b>12,0 / 89</b>	1,65	0,94	2,6	0,58	<b>2,0-20,0<sup>2-3</sup></b>
XCK, мг/дм <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	10	36,7	<b>33,6</b>	33,8	15,5	<b>67,2</b>	51,7	25,5	<b>38,8 / 75</b>	1,65	4,58	13,5	0,82	<b>≤ 37,0<sup>1</sup></b>
PO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	10	n	<b>0,76</b>	0,96	0,26	<b>2,70</b>	2,44	0,35	<b>1,00 / 80</b>	1,52	1,44	0,81	0,78	<b>≤ 0,52<sup>1</sup></b>
NO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	10	n	<b>3,87</b>	4,27	2,66	<b>7,52</b>	4,87	3,32	<b>4,50 / 80</b>	1,52	2,42	1,42	0,86	<b>≤ 6,50<sup>2-3</sup></b>
NO <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	10	0,020	<b>0,038</b>	0,115	0,013	<b>0,640</b>	0,627	0,020	<b>0,076 / 77</b>	2,71	7,68	0,193	0,58	<b>≤ 0,075<sup>2-3</sup></b>
NH <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	7	n	<b>0,029</b>	0,17	0,01	<b>1,08</b>	1,07	0,01	<b>0,12 / 86</b>	2,64	6,99	0,40	0,47	<b>≤ 0,44<sup>2-3</sup></b>
Fe, мг/дм <sup>3</sup>	10	n	<b>0,12</b>	0,153	0,02	<b>0,53</b>	0,52	0,05	<b>0,17 / 70</b>	1,86	4,11	0,15	0,81	<b>≤ 0,10-0,30<sup>2-3</sup></b>
Cu, мг/дм <sup>3</sup>	8	n	<b>0,01</b>	0,01#	0,005#	0,02#	0,02	0,01#	#	0,25	-1,93	0,01#	0,81	<b>≤ 0,01 / 1,00<sup>3</sup></b>
Mn, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02	<b>0,025</b>	0,05	0,005	0,11	0,11	0,02	<b>0,08 / 75</b>	0,68	-1,63	0,04	0,84	<b>≤ 0,05 / 0,1<sup>2-3</sup></b>
Ni, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02#	<b>0,02#</b>	0,02#	0,01	0,03	0,02	0,02#	<b>0,03 / 88#</b>	0,81	2,05	0,01#	0,91	<b>≤ 0,02-0,05 / ≤ 0,10<sup>3</sup></b>
Pb, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02#	<b>0,02</b>	0,02	0,01	0,05	0,04	0,02#	<b>0,04 / 88#</b>	1,16	0,48	0,01#	0,94	<b>≤ 0,005 / 0,01-0,03<sup>3</sup></b>
Zn, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,01#	<b>0,01#</b>	0,03	0,005#	0,14	0,13	0,01#	<b>0,12 / 88#</b>	2,43	6,16	0,04#	0,82	<b>≤ 0,005 / 0,1-0,5</b>
Sr, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,35	<b>0,41</b>	0,41	0,23	0,55	0,32	0,34	<b>0,45 / 75#</b>	-0,30	-1,16	0,11	0,63	<b>&lt;7,00<sup>2</sup></b>
Cr, мг/дм <sup>3</sup>	10	0,02	<b>0,02#</b>	0,02#	0,01	0,07	0,06	0,02#	#	2,74	8,16	0,02#	0,61	<b>≤ 0,005 / &lt; 0,05<sup>3</sup></b>

Див. примітку до таблиці 2.  
 See note to table 2.

**Табл. 4.** Порогові та референційні значення гідрохімічних показників вод р. Південний Буг вище та нижче Олександрівського водосховища  
**Table 4.** Threshold and reference values of hydrochemical parameters of the Southern Bug River waters above and below the Olexandrivske reservoir

Ознака	N В	Меді- ана В	Верхній персен- тиль, вміст / % В	Відомі нормативні значення	N Н	Медіана Н	Верхній пер- сен-тиль, вміст / % Н	Порогове значення	Референційний діапазон
Variable	N U	Median U	Upper per- centile, con- tent / % U	Known normative values	N L	Median L	Upper per- centile, con- tent / % L	Threshold value	Reference range
pH, од.	12	7,66	8,03 / 75	<b>6,5-8,5</b>	10	8,18	8,40 / 90	<b>8,40</b>	<b>6,50-8,50</b>
T, °C	12	23,2	25,2 / 75	-	10	24,0	25,44 / 70	-	-
<sup>4</sup> TDS in situ, мг/дм <sup>3</sup>	12	816	833 / 84	≤ <b>1115<sup>1</sup></b>	10	851	870 / 80	<b>870</b>	≤ <b>870</b>
HCO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	244	329 / 75	≤ <b>425<sup>2</sup></b>	10	268	313 / 80	<b>329</b>	≤ <b>425</b>
SO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	66	87 / 84	≤ <b>95<sup>1</sup></b>	10	82	85-115 / 80	<b>87</b>	≤ <b>95</b>
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	12	54	107 / 75	≤ <b>56<sup>1</sup></b>	10	112	112-164 / 50	<b>54</b>	≤ <b>56</b>
Ca, мг/дм <sup>3</sup>	12	63	91 / 67	≤ <b>180<sup>3</sup></b>	10	75	120 / 80	<b>120</b>	≤ <b>180</b>
Mg, мг/дм <sup>3</sup>	12	18	25 / 83	≤ <b>50<sup>1</sup></b>	10	11	25-40 / 90	<b>40</b>	≤ <b>50</b>
Na, мг/дм <sup>3</sup>	9	71	79 / 78	≤ <b>170<sup>1</sup></b>	9	78	138 / 67	<b>138</b>	≤ <b>140</b>
K, мг/дм <sup>3</sup>	9	7,5	12,0 / 67	<b>2,0-20,0<sup>2-3</sup></b>	9	6,3	12,0 / 89	<b>12</b>	≤ <b>12,0</b>
ХСК, мг/дм <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	12	30,6	37,0 / 58	≤ <b>37,0<sup>1</sup></b>	10	33,6	38,8 / 75	<b>37</b>	≤ <b>37,0</b>
PO <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	0,70	1,29 / 83	≤ <b>0,52<sup>1</sup></b>	10	0,76	1,00 / 80	<b>0,52-0,70?</b>	≤ <b>0,52?</b>
NO <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	5,53	5,85 / 58	≤ <b>6,50<sup>2-3</sup></b>	10	3,87	4,50 / 80	<b>6,50</b>	≤ <b>6,50<sup>2</sup></b>
NO <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	12	0,080	0,080 / 50	≤ <b>0,075<sup>2-3</sup></b>	10	0,038	0,076 / 77	<b>0,075</b>	≤ <b>0,075</b>
NH <sub>4</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	9	0,01	0,03 / 89	≤ <b>0,44<sup>2-3</sup></b>	7	0,029	0,12 / 86	<b>0,44</b>	≤ <b>0,44</b>
Fe, мг/дм <sup>3</sup>	12	0,15	0,19 / 58	≤ <b>0,10-0,30<sup>2-3</sup></b>	10	0,12	0,17 / 70	<b>0,19</b>	≤ <b>0,20</b>
Cu, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02	0,03 / 75	≤ <b>0,01 / 1,00<sup>3</sup></b>	8	0,01	#	#	#
Mn, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,03	0,05 / 64	≤ <b>0,05 / 0,1<sup>2-3</sup></b>	8	0,025	0,08 / 75	<b>0,08</b>	<b>0,05-0,08</b>
Ni, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02	#	≤ <b>0,02-0,05 / ≤0,10<sup>3</sup></b>	8	0,02	0,03 / 88	#	#
Pb, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,02	0,02 / 63	≤ <b>0,005 / 0,01-0,03<sup>3</sup></b>	8	0,02	0,04 / 88	<b>0,03</b>	<b>0,01-0,03</b>
Zn, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,01	#	≤ <b>0,005 / 0,1-0,5</b>	8	0,01	0,12 / 88	#	#
Sr, мг/дм <sup>3</sup>	8	0,49	0,87 / 87	<b>&lt;7,00<sup>2</sup></b>	8	0,41	0,45 / 75	<b>7,00</b>	<b>&lt;7,00</b>
Cr, мг/дм <sup>3</sup>	12	0,02	0,03 / 67	≤ <b>0,005 / &lt; 0,05<sup>3</sup></b>	10	0,02	#	#	#

Виділено референційні значення, які відрізняються від встановлених нормативів. У заголовках В – пункти вище ОВ, Н – нижче ОВ. Інші пояснення див. примітку до таблиці 2.  
 Reference values that differ from the established standards are highlighted. In the headings U – sampling points above Olexandrivske reservoir (OR), L - below OR. See other explanations in the note to table 2.

## Висновки та рекомендації.

1. За результатами чотирирічного моніторингу запропоновано порогові значення 19 гідрохімічних показників р. Південний Буг вище та нижче Олександрівського водосховища, які стануть основою уточнюючого ранжування вод за класами забруднення згідно рекомендаціям ВРД ЄС.

2. У фокусі особливої уваги деталізаційного моніторингу слід вважати хімічне споживання кисню, вмісти фосфатів, нітратів, нітритів, хлоридів, сульфатів, калію, феруму, мангану та мінералізацію. За мінералізацією, вмістами натрію, калію, феруму та мангану уточнено референційні значення –  $TDS \leq 870$ , натрій  $\leq 140$ , калій  $\leq 12,0$ , ферум  $\leq 0,20$ , манган  $0,05-0,08 \text{ мг/дм}^3$ .

3. Отримані результати виявляють гідрохімічну специфіку різних частин досліджених водних тіл. Вони застосовні для подальших динамічних спостережень, моделювання (точні розрахунки референційних значень з урахуванням емпірично встановлених розподілів, просторово-часове моделювання забруднення) та системного аналізу (класифікаційні й прогностичні завдання).

4. Референційні значення гідрохімічних показників слід розглядати від мінімуму (який хоча б на 50 % відрізняється від нижньої межі визначення) до встановленого порогового значення. Встановлені референційні значення можуть бути використані для уточнення застосовності тих чи інших класифікаторів забруднення.

5. Установам, що виконують моніторинг водних тіл, рекомендується використовувати для обґрунтування референційних і порогових значень гідрохімічних показників первинні дані вже напрацьованих результатів спостережень та інтегрувати їх в сучасні бази даних.

6. Розгляд даних за інформативними статистичними показниками також дозволяє оперативно оцінити, чи достатньо є чутливість застосованих методик визначення окремих елементів для моніторингу конкретного водного тіла

## Література

1. Водна Рамкова Директива ЄС 2000/60/ЄС. Основні терміни та їх визначення / EU Water Framework Directive 2000/60/ЄС. Definitions of Main Terms/ – К.: 2006. – 240 с.

2. А.І. Томільцева, А.В. Яцик, В.Б. Мокін. Екологічні основи управління водними ресурсами: навч. посіб. К. : Інститут екологічного управління та збалансованого природокористування, 2017. 200 с.

3. Постанова Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку розроблення плану управління річковим басейном» від 18 травня 2017 р. № 336. – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/336-2017-%D0%BF>

4. Наказ Міністерства екології та природних ресурсів України «Про затвердження Переліку забруднюючих речовин для визначення хімічного стану масивів поверхневих і підземних вод та екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод» від 6 лютого 2017 р. № 45, зареєстровано в Міністерстві юстиції України 20 лютого 2017 р. за № 235/30103. Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/ru/z0235-17>.

5. Proposed system of surface water quality standards for Moldova: Environmental Action Programme (EAP) Technical report. – <http://www.oecd.org/eap.htm>. – 2007.

6. Гончарук В.В., Чернявська А.П., Жукинський В.М. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды: Ин-т коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАНУ. - Киев: Наукова думка, 2005. - 324 с-

7. Groundwater Protection in Europe: The new groundwater directive – consolidating the EU regulatory framework. Published: 2009-03-23. Corporate author(s): Directorate-General for Environment (European Commission).

8. С. Афанасьев, А. Петерс, В. Сташук, та О. Ярошевич. План управління річковим басейном Південного Бугу: аналіз стану та першочергові заходи. – К.: Вид-во ТОВ «НВП «Інтерсервіс», 2014, 188 с.

9. С.О.Афанасьев, Т.О. Васильчук, О.М. Летицька, О.П. Білоус. Оцінка екологічного стану річки Південний Буг у відповідності до вимог Водної Рамкової Директиви ЄС. Київ: НВП «Інтерсервіс», 2012. 28 с.

10. В.І. Кофанов, М.С. Огняник. Нормативно-методичне забезпечення визначення якості води при оцінці впливу на навколишнє середовище Екологія довідник та безпека життєдіяльності, №4 2008. С. 15 – 23.

11. Г.В. Лисиченко, В.В. Серебряков та ін. Комплексний геоекологічний моніторинг зони впливу Ташлицької ГАЕС та Олександрівського водосховища (1998-2008 рр.). Київ: "Салютік". - 2010. - 236 с.

12. В.Г. Верховцев, М.А. Бугера, В.П. Булгаков та ін. Комплексний геоекологічний моніторинг зони впливу Ташлицької ГАЕС та Олександрівського водосховища (2009-2016 рр.). - Київ: Наук. думка. - 2017. - 200 с.

13. Ю. Гумен, Г. Лисиченко, О. Жолуденко. Підняття рівня Олександрівського водосховища до проектної відмітки 20,7 м : Оцінка впливу на навколишнє середовище ОВНС . – ІГНС НАНУ. – 2017. – 254 с.

14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. – American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation – 2007. 1200 p.

15. Helsel D.R. and Hirsch R.M. (2002). Statistical Methods in Water Resources. Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation. USGS. 2002. 510 p.

16. Borges Garcia C.A., Silva I.S., Silva M.C. et.al. Evaluation of Water Quality Indices: Use, Evolution and Future Perspectives. Submitted: March 2nd 2018 Reviewed: June 11th 2018 Published: November 5th 2018.

<https://www.intechopen.com/books/advances-in-environmental-monitoring-and-assessment/evaluation-of-water-quality-indices-use-evolution-and-future-perspectives>.

17. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ. Мінекономрозвитку України 2014. 25 с.

18. ДСанПіН. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. Київ. МОЗ України – 1997. – 30с.

19. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні і екологічні вимоги щодо якості води та правил вибирання. Прийнято та надано чинності 05.07.2007. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.

## References.

1. EU Water Framework Directive 2000/60/EC. (2006), Kyiv. 240 p.

2. A.I. Tomiltseva, A.V. Yatsik, V.B. Mokin and others. (2017), Institute for Environmental Management and Balanced Environmental Management, 200 p.

3. On Approving the Procedure for the Development of River Basin Management Plans; available at: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/336-2017-%D0%BF>

4. On Approving the List of Pollutants for the identification of the Chemical Condition of Surface and Groundwater

Bodies, available at:

<http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/ru/z0235-17>

5. Proposed system of surface water quality standards for Moldova (2007), Environmental Action Programme (EAP) Technical report, available at: <http://www.oecd.org/eap.htm>.

6. Goncharuk V.V., Chernyavska A.P., Zhukinsky V.M. (2005) Dumanskiy Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry, NASU, Kyiv: Naukova Dumka, 324 p.

7. Groundwater Protection in Europe: The new groundwater directive – consolidating the EU regulatory framework. Published: 2009-03-23. Corporate author(s): Directorate-General for Environment (European Commission).

8. Afanasyev S., Peters A., Stashuk V., Yaroshevich O. (2014), The management plan for the rich pool of the Pivdenny Bug: analysis and come in. Kyiv: Type of TOV "NVP" Interservis ", 188 p.

9. Afanasyev S.O., Vasilchuk T.O., Letitska O.M., O.P. Bilous. (2012), Kyiv: NVP "Interservis", 28 p.

10. Kofanov B.I., Fireman M.S., (2008)? Ekologiya dov-killi and non-life insurance, No. 4. Pp. 15 – 23.

11. Lisichenko G.V., Serebryakov V.V. (2010), Kiev: "Salutis". 236 p.

12. V.G. Verkhovtsev, M.A. Bouguer, V.P. Bulgakov(2017) Kyiv: Science. Dumka. 200 p.

13. Gumen Yu., Lisichenko G., Zholudenko O.(2017) Environmental Impact Assessment EIA, 254 p.

14. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2007). 1200 p.

15. Helsel D.R. and Hirsch R.M. (2002). USGS. 510 p.

16. Borges Garcia C.A., Silva I.S., Silva M.C. (2018), available at: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-environmental-monitoring-and-assessment/evaluation-of-water-quality-indices-use-evolution-and-future-perspectives>.

17. DSTU 7525: 2014. (2014), Kyiv. Minekrozvitku Ukraine, 25 p.

18. DSanPin. Drinking Water. (1997), Kyiv. MOZ of Ukraine, 30 p.

19. DSTU 4808:2007. (2007), Kyiv: State Consumer Standard of Ukraine, 36 p.

## **SUBSTANTIATION OF THRESHOLD VALUES OF HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE PIVDENNYI BUH RIVER WATER QUALITY ACCORDING TO THE EU WATER FRAMEWORK DIRECTIVE**

**Shkapenko V.V.**, Ph.D. (Geol), Head of the laboratory, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine» shkapenko.viktoriya@gmail.com , <https://orcid.org/0000-0002-0760-2907>

**Buzhuk L.O.** Ph.D. (Geol), Senior Research, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», [l.a.buzhuk@gmail.com](mailto:l.a.buzhuk@gmail.com)

**Zoludenko O.O.** Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

**Litvinenko U.V.** Ph.D. (Tech), scientific secretary State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», [yu.lytvynenko@ukr.net](mailto:yu.lytvynenko@ukr.net)

**Fomina T.V.** Engineer State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

**Vashchenko N.M.** Leading engineer State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», [sotama@ukr.net](mailto:sotama@ukr.net)

**Zelak O.D.** Junior Research State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», [zhelak@ukr.net](mailto:zhelak@ukr.net)

*According to the results of four-year monitoring studies of the Southern Buh River above and below the Alexander Reservoir, the threshold values have been substantiated for 19 hydrochemical indices of water quality. They will be a basis for further detailed monitoring in line with the implementation of the EU Water Framework Directive. The Groundwater Directive (2016) particularly emphasises on identifying and correcting sustainable trends in pollution. Another item that is covered is detection and correction. The general recommendation is to use 75% of quarters from the analyzed contents (or from approved standards) as the threshold for deterioration of water quality, obviously, considering the peculiarities of the distribution of values, this is the default standard in the world. This recommended threshold may be adapted to the local circumstances, justifying different percentages. The methodological approach to setting thresholds and reference values is to consider in detail the parameters of the parameter distributions and to determine the threshold values for the part of the Southern Buh that is directly influenced by the waters of the Tashlyk hydroelectric power station and the Alexander reservoir. These data will become the basis for clarifying the classification of waters according to EU recommendations. Our research demonstrated low informativeness of mean values of the indicators and the necessity to take into account the distribution of values to determine the threshold concentrations. The found ranges of the reference values can be used in studies of the validity of certain classifications of the surface water purity. Significant contamination of the studied area of the Southern Buh River with nitrates and phosphates was confirmed. The insignificant effect of the Tashlyk hydroelectric power station on the total dissolved solids content in the Southern Buh River water and the ability of the Alexander reservoir to self-purify have been demonstrated.*

**Key words:** EU Water Framework Directive, hydrochemical parameters, thresholds, reference values, water monitoring, water body