

DOI: <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.2.3>

УДК 550.4:504.5:504.45

Грига М.Ю.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

ОЦІНКА ПРОСТОРОВО-ЧАСОВИХ ЗМІН БІОХІМІЧНОГО СПОЖИВАННЯ КИСНЮ (БСК) ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ДНІПРА

Дослідження присвячене оцінюванню біохімічного споживання кисню (БСК) як індикатора динаміки забруднення Дніпра. Було встановлено погіршення еколого-гідрохімічного стану Кременчуцького, Кам'янського та Дніпровського водосховищ та якості води питних водозаборів в їх межах через зростання БСК. За часовим розподілом, 2019 р. був встановлений роком максимальних змін концентрацій БСК, що призвело до зміни багаторічних трендів розподілу біохімічного споживання кисню зі спадаючого на зростаючий для території від м. Вишгород до м. Горішні Плавні. Найбільше зростання БСК було характерно для водозабору м. Черкаси, причиною якого імовірно стали збільшення надходження амонію у водну систему. Територія між селищем Власієвка та м. Горішні Плавні, розташована на межі двох водосховищ, малопроточного Кременчуцького та проточного Кам'янського, відзначилась найбільшими концентраціями БСК для усієї дослідженої території, які в близько 80% випадків перевищували значення ГДК. У межах водозаборів м. Кам'янське та м. Дніпро поступове зростання рівня БСК спостерігалось протягом всього періоду досліджень, з 2015 р. по 2023 р. включно. Показники БСК тут характеризувались сезонністю розподілу з максимальними значеннями протягом серпня і вересня, додатними кореляційними зв'язками з фосфатами та амонієм, і від'ємною кореляцією з розчиненим киснем. Подібні особливості могли бути спричинені антропогенними факторами змін БСК, вираженими у накопиченні біогенних елементів та витрат кисню, особливо в періоди евтрофікації водойм.

Ключові слова: біохімічне споживання кисню; БСК₅; ріка Дніпро; просторово-часові зміни.

Вступ. Забруднення поверхневих вод є однією з актуальних проблем сьогодення. Найбільш гостро вона постає для великих водних систем, які з одного боку зазнають безперервного антропогенного впливу, а з іншого боку є масштабним джерелом водопостачання населення. Найбільшим джерелом водопостачання України є Дніпро. Басейн Дніпра акумулює близько 80% водних ресурсів держави та на 70% забезпечує її продовольчі та споживчі потреби [20]. В той самий час поверхневі води Дніпра зазнають постійного забруднення через скиди з очисних споруд господарсько-побутових і промислових стічних вод та поверхнево-схилового стоку із забруднених міських і сільськогосподарських територій [2]. Неминучий ріст антропогенного навантаження в комплексі зі змінами клімату можуть стати причиною системного погіршення якості дніпровської води та вплинути критично на добробут населення. Зважаючи на вищевказане, спостереження за багаторічними змінами еколого-гідрохімічних показників води Дніпра з метою відслідковування погіршення її якості та запобігання незворотнім наслідкам є одним з найважливіших завдань на шляху сталого розвитку.

Одним з інтегральних показників, який відображає ступінь забруднення водної системи є біохімічне споживання кисню (БСК) [8]. Розчинений у воді кисень потрібен для дихання гідробіонтів та росту аквакультури, а також відіграє ключову роль при розкладанні органічних речовин на стійкі органічні або прості неорганічні сполуки [1,8]. Існує постійне зміщення рівноваги між витратами кисню та його продукуванням через фотосинтез [10]. Коли кисень витрачається на мінералізацію органічної речовини, його може не вистачати для інших потреб, що позначається на всьому комплексі біохімічних і екологічних процесів у водному об'єкті [1,8]. Саме інтенсивність витрат кисню при розкладі органічної речовини відображені у показнику БСК. Отже, біохімічне споживання кисню (БСК) - це кількість кисню, який споживається за певний час при біохімічному окисненні у воді речовин в

аеробних умовах [8]. Чим більше органічної речовини, на яку витрачається кисень, тим вищий показник БСК.

Щодо причин зростання органічної речовини, на яку витрачається кисень, крім природного сезонного накопичення детритів, можна виділити антропогенне навантаження через очищені і неочищені стічні води. Зі ними в поверхневій воді потрапляють сполуки азоту і фосфору, які є поживними речовинами як для вищої рослинності, так і для ціанобактерій, які негативно впливають на еколого-гідрохімічний стан водної системи. В процесі біохімічних реакцій при наявності постійних витрат кисню на розкладання відмерлої біоти і одночасне витрачання на ріст ціанобактерій, відбувається погіршення стану водного середовища [1,8,13]. Це призводить до негативних наслідків, які проявляються в евтрофікації водойм та зниження біорізноманіття. [1,16] Отже, дослідження біохімічного споживання кисню дає нам можливість оцінити рівень еколого-гідрохімічного навантаження на водойму, викликаного накопиченням надмірної кількості органічної речовини в умовах постійних витрат кисню, підсилених антропогенним навантаженням на водну систему.

Тестування БСК вперше було виконане наприкінці 1800-х років Королівською комісією з утилізації стічних вод, як міра кількості органічного забруднення в британських річках. При цьому тест був стандартизований для проведення протягом 5 днів при 18,3°C. Ці числа були обрані тому, що одна з британських річок мала час руху води від верхів'я до моря близько 5 днів, а середня літня температура для річок складала 18,3°C. Пізніше температуру інкубації було округлено до 20°C, але 5-денний період випробувань залишився стандартом вимірювань [29]. У найпростішому варіанті 5-денний тест БСК починається з додавання води у дві стандартні ємності. Один зразок одразу аналізується для вимірювання початкової концентрації розчиненого кисню, другий зберігають при 20°C в темряві, щоб уникнути появи кисню через фотосинтез. Через 5 днів вимірюється концентрація розчиненого кисню, що залишилася у другому зразку. Різниця між початковою і кінцевою концентраціями кисню становить БСК₅ [29].

В Україні БСК₅ входить до переліку забруднювальних речовин для визначення хімічного стану масивів поверхневих вод [5]. Його граничні значення відповідно до нормативів екологічної безпеки водних об'єктів [4] встановлені на рівні 3 мг/дм³. Потрібно відзначити, що БСК₅ рекомендований до обов'язкового включення при розрахунку індексу забруднення вод (ІЗВ) [7]. В статті будемо всюди розглядати БСК₅, проте для зручності сприйняття тексту, користуватимемось абрєвіатурами як БСК так і БСК₅, що нестимуть один і той самий зміст.

Аналіз сучасних досліджень. Можна виділити декілька напрямів досліджень БСК поверхневих та стічних вод різних водних систем світу. Перший напрям ставить за мету пошук оптимальних шляхів прогнозування показника БСК через застосування статистичних методів та підходів машинного навчання [11, 17, 19, 24, 27, 28]. Другий напрям базується на дослідженні просторово-часових змін БСК, в тому числі в комплексі з оцінкою розчиненого у воді кисню [15, 18, 25, 26, 30]. Географія сучасних досліджень БСК широка та охоплює дослідження поверхневих вод Ботсвани [18], Європи [27], Індії [23], Індонезії [26], Китаю [28,30], Малайзії [15,29], США [25]. В Україні оцінка кисневого режиму в основному проводиться в рамках комплексних досліджень гідрохімічного стану водних об'єктів [3, 9] та вдосконалення методів оцінки якості води [12], а біохімічне споживання кисню вод Дніпра в комплексі з розчиненим киснем розглядається в рамках вдосконалення прогнозних моделей [21].

Актуальність дослідження. В статті представлено перше комплексне дослідження просторово-часових змін біохімічного споживання кисню поверхневих вод Дніпра. Висновки, наведені в статті, можуть бути використані для подальших досліджень кисневого режиму та антропогенного впливу на басейн Дніпра.

Мета дослідження. Основна мета дослідження полягала у встановленні закономірностей просторово-часових змін біохімічного споживання кисню та їх впливу на еколого-гідрохімічний стан поверхневих вод Дніпра.

Територія досліджень. За підходами до районування, наведеними в [6], територія досліджень розташована в межах трьох суббасейнів Дніпра - Середнього Дніпра, південної частини Верхнього Дніпра та північної частини Нижнього Дніпра та

простягається від м. Вишгород до м. Запоріжжя. Дослідження БСК були проведені за результатами аналізів проб води, відібраних в межах 8-ми питних водозаборів найбільших міст дніпровського басейну, а саме Києва, Черкас, Кременчука, Горішніх Плавнів, Кам'янського, Дніпра та Запоріжжя в рамках державного моніторингу поверхневих вод Державного агентства водних ресурсів України. Пункти моніторингу якості води розташовані зверху вниз за течією Дніпра в наступній послідовності: S1 - в межах нижнього б'єфу Київської ГЕС, S2 і S3 в межах верхньої та нижньої частини Кременчуцького водосховища, S4 та S5 в межах верхів'я та нижньої частини Кам'янського водосховища, S6-S8 в межах Дніпровського водосховища, де S6 розміщений вище м. Дніпра, S7 нижче м. Дніпра, а S8 – в межах верхнього б'єфу ДніпроГЕС в м. Запоріжжя (рис. 1).



Рис. 1. Пункти відбору проб води у водосховищах р. Дніпро (S1-S8)

Матеріали та методи дослідження. З метою проведення досліджень, показники БСК поверхневих вод Дніпра були отримані через систему моніторингу і екологічної оцінки водних ресурсів, розробленою Державним агентством водних ресурсів України. Проби води, відібрані з 8-ми пунктів спостереження були досліджені в Басейновій лабораторії моніторингу вод МОЗМ дніпровських водосховищ (S1-S3), Лабораторії моніторингу вод та ґрунтів РОВР у Полтавській області (S4), Лабораторії моніторингу вод РОВР у Дніпропетровській області (S5-S7), Лабораторії моніторингу вод БУВР річок Приазов'я (S8) та представлені у якості даних з відкритим доступом. Автором був проведений аналіз результатів щомісячних вимірювань БСК₅ в межах S1-S8 для періоду з січня 2015 р. по грудень 2023 р. Для встановлення закономірностей просторово-часового розподілу БСК та визначення кореляційних зв'язків БСК з іншими показниками еколого-гідрохімічного стану поверхневих вод, були проведені аналіз статистичних показників та кореляційний аналіз з використанням мови програмування python та бібліотек pandas, matplotlib та seaborn.

Результати досліджень. З метою загальної оцінки параметрів змін БСК в просторі і часі були визначені основні статистичні показники - річні медіанні значення, квантили, мінімальні та максимальні значення, вискоки для кожного пункту спостереження та

часового інтервалу тривалістю рік починаючи з 2015 до 2023 років. Їх відображено на діаграмах на рис. 2.

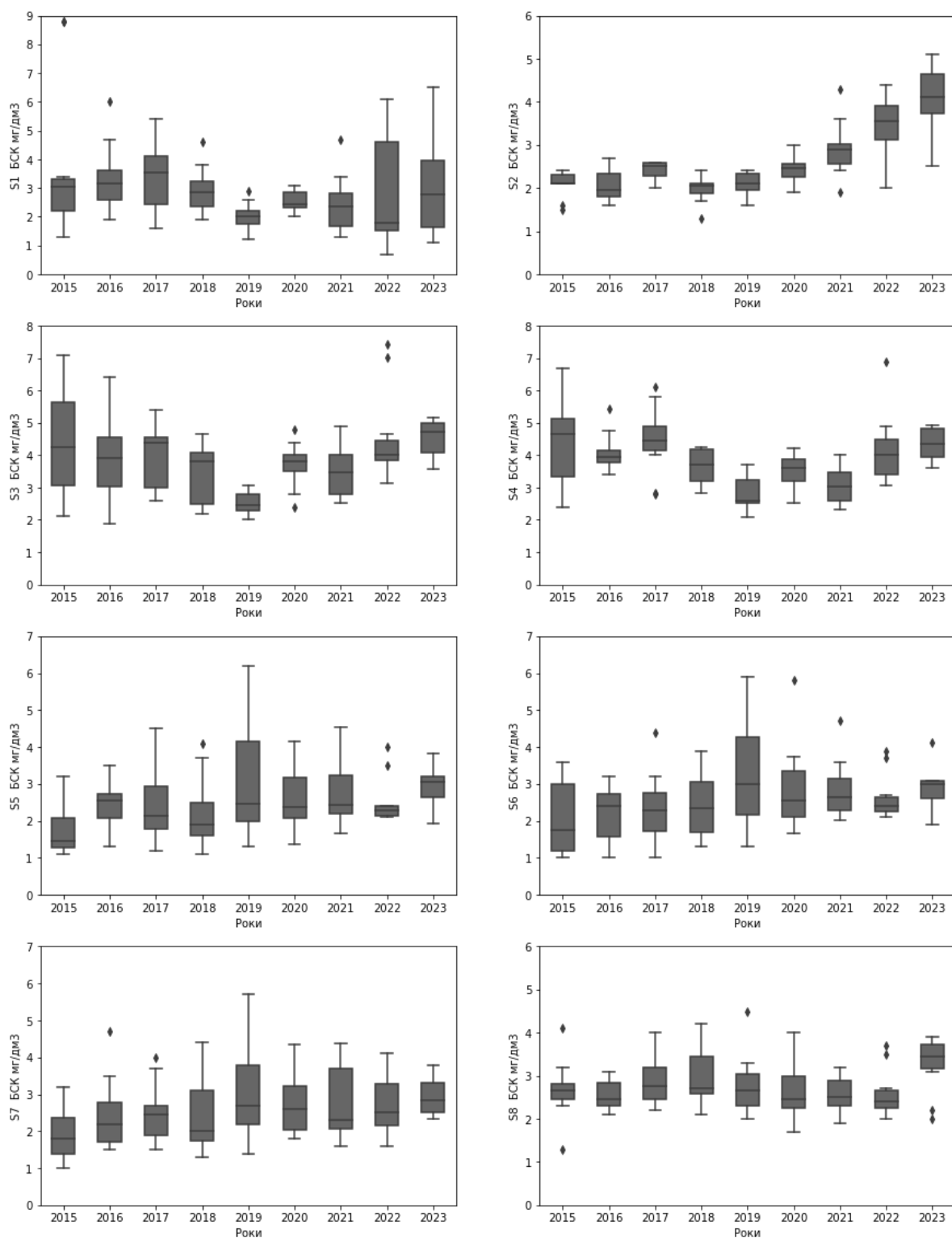


Рис. 2. Діаграми розмаху даних щомісячних показників БСК₅ у воді водосховищ р. Дніпро за період 2015-2023 років для пунктів відбору проб S1-S8. На діаграмах сірий заштрихований прямокутник рівний міжквартильному розмаху з нижньою границею на рівні першого квартиля та верхньою границею на рівні 3-го квартиля. Чорна горизонтальна риска в сірому прямокутнику – значення медіани. Межі вертикальних рисок – максимальні та мінімальні значення вибірки. Точки – високки

Було встановлено, що для пункту S1 характерні значні амплітуди коливань показників БСК впродовж року. На графіках вони відображаються у широкому міжквартильному діапазоні, наявності віддалених високів. Такі особливості прослідковуємо для періодів з 2015 по 2018 рік та з 2021 до 2023 року. 2019 рік умовно ділить весь часовий ряд, коли максимальні значення БСК до цього періоду спадають, а після – зростають. В той самий час медіани 2015-2017 років були вищими за 3 мг/дм³, а після стали нижчими з мінімумами у 2019 та 2022 роках. Максимальні значення завжди перевищують БСК, крім спостережених в 2019 р. Для 2022-2023 років для максимальних значень БСК характерно перевищення ГДК більше ніж в 2 рази.

Для пункту S2 в період 2015-2018 років значення БСК коливались в межах 1,5-2,5 мг/дм³, що є нижче за ГДК навіть за максимальними показниками. Починаючи з 2019 р. спостерігаємо системне щорічне зростання БСК за медіанами та максимальними значеннями. Починаючи з 2021 р. зростала амплітуда коливань БСК з різницею між мінімальними та максимальними показниками більше ніж в 2 рази. Починаючи з 2022 р. медіани та максимальні значення вийшли за межі 3 мг/дм³.

Для пунктів S3 і S4 характерні подібні розподіли показників за досліджуваний період. Тут ми прослідковуємо наступні особливості. До 2019 р. щорічні максимальні значення спадають, а після – зростають. Схожу тенденцію розподілу ми спостерігали для S1. Проте, на відміну від S1, тут ми відмічаємо тренд до зростання мінімальних показників і медіан. А ця тенденція притаманна також S2. Амплітуди коливань показника БСК в межах S3 більш виражені протягом 2015-2018 років в порівнянні з іншими роками, з максимумом в 2015 р. та поступовим зменшенням до 2019 р.. Для S4 амплітуди коливань виражені в меншій мірі. Потрібно також відмітити, що для S3 та S4 медіанні значення для всіх років крім 2019 р. вищі за 3 мг/дм³.

Аналізуючи діаграми розмаху, можна відмітити загальні риси розподілу показників БСК для S5-S7. Тут можемо спостерігати загальний тренд до зростання мінімальних значень та значень нижнього квартиля за весь часовий період. Максимальні значення тяжіють до зростання до 2019 р., а після показують низхідний тренд, що є найбільш вираженим для S7. Необхідно акцентувати увагу на тому, що як і у випадку попередніх пунктів спостереження 2019 р. відзначається особливою поведінкою показників БСК. Проте, якщо у випадку попередніх пунктів спостереження показники біохімічного споживання кисню були мінімальними, в даному випадку ми маємо протилежну картину і показники тут максимальні як за міжквартильним розмахом, так і за максимальними значеннями. Для S5-S7 є характерною особливістю, що медіани за невеликим винятком не перевищують ГДК, на відміну від максимальних значень, які є вищими за 3 мг/дм³.

Для пункту S8 є характерним поступові зміни зі зростанням та спаданням статистичних показників впродовж кожного року без явно виражених трендів. Із загальної картини випадає 2023 р. з явним зростанням медіанних значень та обох квартилей, значення яких повністю лежать за межами ГДК і вказують на різке погіршення якості води. Також відмітимо, що з 2020 р. мінімальні значення БСК тяжіють до зростання.

Отримані результати статистичного аналізу діаграм розмаху дозволили встановити наступне. Для більшості пунктів спостереження 2019 р. є роком аномальних змін БСК. Проте проявлений він в різних частинах Дніпра по-різному. Для S1-S4 він є періодом мінімальних значень БСК та змін багаторічних трендів показника біохімічного споживання кисню зі спадання до зростання. Для S5-S7, 2019 рік характеризується максимальними значеннями БСК серед усього часового ряду, починаючи 2015 та завершуючи 2023 р.

Автором вже спостерігались зміни багаторічних трендів з часом при дослідженні хімічних компонентів Нижнього Дунаю [14], Там основні перетворення розпочались з 2020 р., а 2019 р. відзначився аномальним зниженням концентрації кисню. Виходячи з цього, можна зробити висновок про наявність певних факторів, які викликають регіональні зміни в межах поверхневих води України, та проявлені в аналогічні часові періоди для різних водних об'єктів. Такими факторами можуть бути кліматичні, що в разі з антропогенними чинниками здатні комплексно впливати на еколого-гідрохімічні зміни водних систем.

Оцінка трендів та аномальних проявів біохімічного споживання кисню в часі дозволила розділити часовий ряд виміряних даних та оцінювати сезонні коливання та кореляційні зв'язки для періоду починаючи з 2020 р., а також порівнювати розподіл

концентрацій БСК до 2019 р. та після. Такий підхід дозволив уникнути помилок при аналізі даних.

Сезонні коливання показників БСК мають свої закономірності в залежності від просторового розташування пунктів відбору води. Виділяються декілька локальних груп, для яких характерні схожі сезонні зміни біохімічного споживання кисню. До першої групи входять S1, S5-S8. Для них є типовими яскраво виражені зростання БСК в серпні та вересні, відображені у вигляді піків на рис 3. Такі максимуми можуть бути пов'язаними з проявами евтрофікації, які є типовими у Дніпрі для цього періоду. Для S3 і S4 явно виражені піки не є типовими, проте характерне поступове зростання мінімальних концентрацій з року в рік, яке було також відображене у статистичних показниках на рис.2. Пункт спостережень S2 характеризується протяжними періодами зростання показників, які змінюються мінімальними показниками, що припадають в основному на грудень. Крім S2, для більшості інших пунктів спостережень, мінімальні значення БСК характерні для періоду з січня по березень, і лише у порядку виключень можуть затягуватись до травня та починатись з грудня.

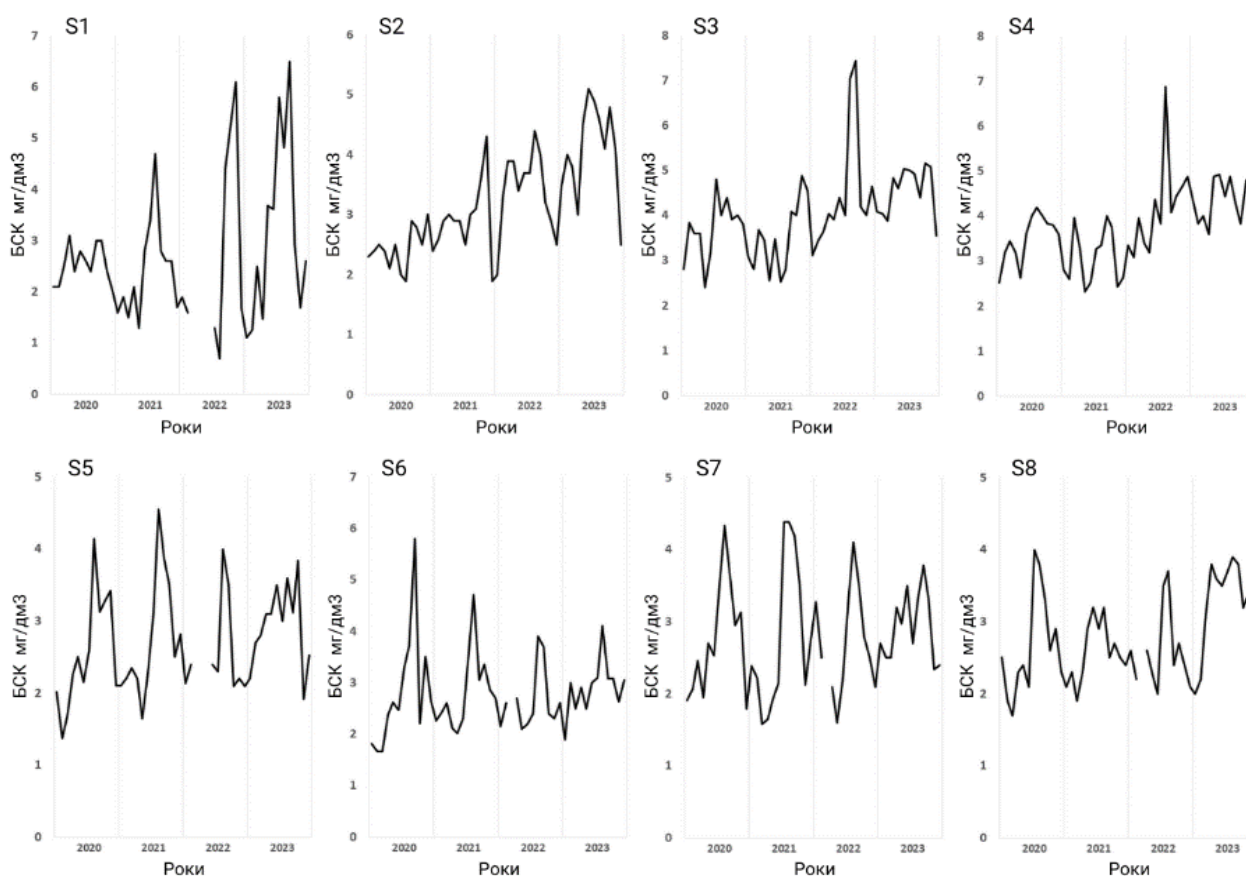


Рис. 3. Графіки змін показника БСК₅ у воді водосховищ р. Дніпро з часом за період 2020-2023 рр. для пунктів відбору проб S1-S8

Для встановлення зв'язків БСК з іншими показниками еколого-гідрохімічного стану Дніпра, був виконаний кореляційний аналіз. Для порівняння з БСК були обрані кисень, як показник, від концентрації якого безпосередньо залежить можливість його витрат на розкладання органічної речовини, та фосфати і амоній, як сполуки, які беруть участь у процесах життєдіяльності та розкладанні органічної речовини, впливають на її концентрації у водній системі і є показниками антропогенного навантаження. Для оцінки кореляційних зв'язків був використаний коефіцієнт рангової кореляції Спірмена (r_s). Саме цей коефіцієнт кореляції був обраний зважаючи на його стійкість до нелінійності в

розподілі даних [22, 23]. Результати кореляційного аналізу подано в табл. 1 та візуалізовано через діаграми розсіювання на рис. 4.

Проведення кореляційного аналізу показника БСК з розчиненим у воді киснем, фосфатами та амонієм вказує на територіальне різноманіття проявів їх зв'язків. По-перше, БСК та розчинений кисень на усіх пунктах спостереження мають зворотні зв'язки. Найбільші кореляційні показники характерні для S5-S7 і є рівними $r_s(S5) = -0,57$, $r_s(S6) = -0,51$, $r_s(S7) = -0,57$, що є значущими показниками при граничному значенні 0,285 для $\alpha_{nondirectional} = 0,01$. На рис. 4 розподіл на діаграмах розсіювання візуально підтверджує кореляційний аналіз, а довірчий інтервал для S6 більш широкий ніж у S5 та S7, що відповідає меншому показнику кореляції.

Таблиця 1. Таблиця коефіцієнтів кореляції Спірмена між БСК₅ та розчиненим киснем (O₂), PO₄³⁻, NH₄⁺ у воді водосховищ р. Дніпро

Пункт	r_s (БСК/O ₂)	r_s (БСК/PO ₄ ³⁻)	r_s (БСК/NH ₄ ⁺)
S1	-0,45	0,36	0,04*
S2	-0,19*	-0,12*	0,58
S3	-0,30**	0,30**	0,05*
S4	-0,25*	0,19*	-0,22*
S5	-0,57	0,39	0,46
S6	-0,51	0,32	0,32
S7	-0,57	0,54	0,14*
S8	-0,42	0,04*	-0,11*

Примітка. **-0,45** - жирним шрифтом позначені значущі коефіцієнти кореляції; -0,19* - не жирним із зірочкою - коефіцієнти кореляції за межею значущості; **-0,30**** - жирним із двома зірочками - коефіцієнти кореляції на межі значущості

Значущі показники кореляції також характерні для S1 та S8, проте з гіршою кореляцією. На діаграмах розсіювання бачимо, що нижче від лінії регресії для S1 характерна група точок, яка характеризує періоди, при яких для незначних концентрацій розчиненого кисню є великий діапазон коливань концентрацій показника БСК. Для S8 крім вищевказаного додаються також точки з високими показниками БСК при високих концентраціях розчиненого кисню, що вносить протиріччя в заданий тренд зворотного зв'язку і впливає на нижчі коефіцієнти кореляції. Наявність значущих кореляційних зв'язків між БСК і розчиненим киснем для групи S1, S5-S8 відповідають групі пунктів спостереження, яку ми раніше виділили зважаючи на спільні риси їх сезонних коливань. Отже, можна припустити, що зв'язок тут обумовлений особливістю сезонного розподілу БСК і він визначається зворотними значеннями в порівнянні з розчиненим киснем (O₂).

На відміну від від'ємних зв'язків між БСК та розчиненим киснем, з фосфатами та амонієм біохімічне споживання кисню виявляє додатні зв'язки. Значущими зв'язками між БСК та PO₄³⁻ характеризуються S1 і S5-S7 з найбільшим значенням $r_s(S7) = 0,54$. Інші значущі показники знаходяться в діапазоні $0,32 < r_s < 0,39$, що є ближчим до граничного значення. БСК з амонієм корелює найбільше для S2 з $r_s(S2) = 0,58$, що може вказувати на їх спільний тренд до зростання концентрацій протягом останніх років та відображати вплив амонію на зростання БСК для S2 в цілому. S2 на діаграмі розсіювання також вкладається у висхідний тренд лінії регресії фактично без вискоків. Крім S2 значущі коефіцієнти кореляції присутні для пунктів S5 та S6.

За результатами кореляційного аналізу також можна виділити групу з пунктів відбору проб води S3 та S4. Для S4 не є типовими кореляційні зв'язки БСК з жодним з досліджуваних компонентів, а для S3 БСК характеризується зв'язками з O₂ та фосфатами на межі значущості та можуть інтерпретуватись неоднозначно, в залежності від вибору іншого а-рівня. З діаграм розсіювання видно, що такі тенденції виникають внаслідок великої кількості проб, які при низьких показниках БСК представлені у великому діапазоні коливань за іншими показниками та не відповідають напрямку лінії тренду.

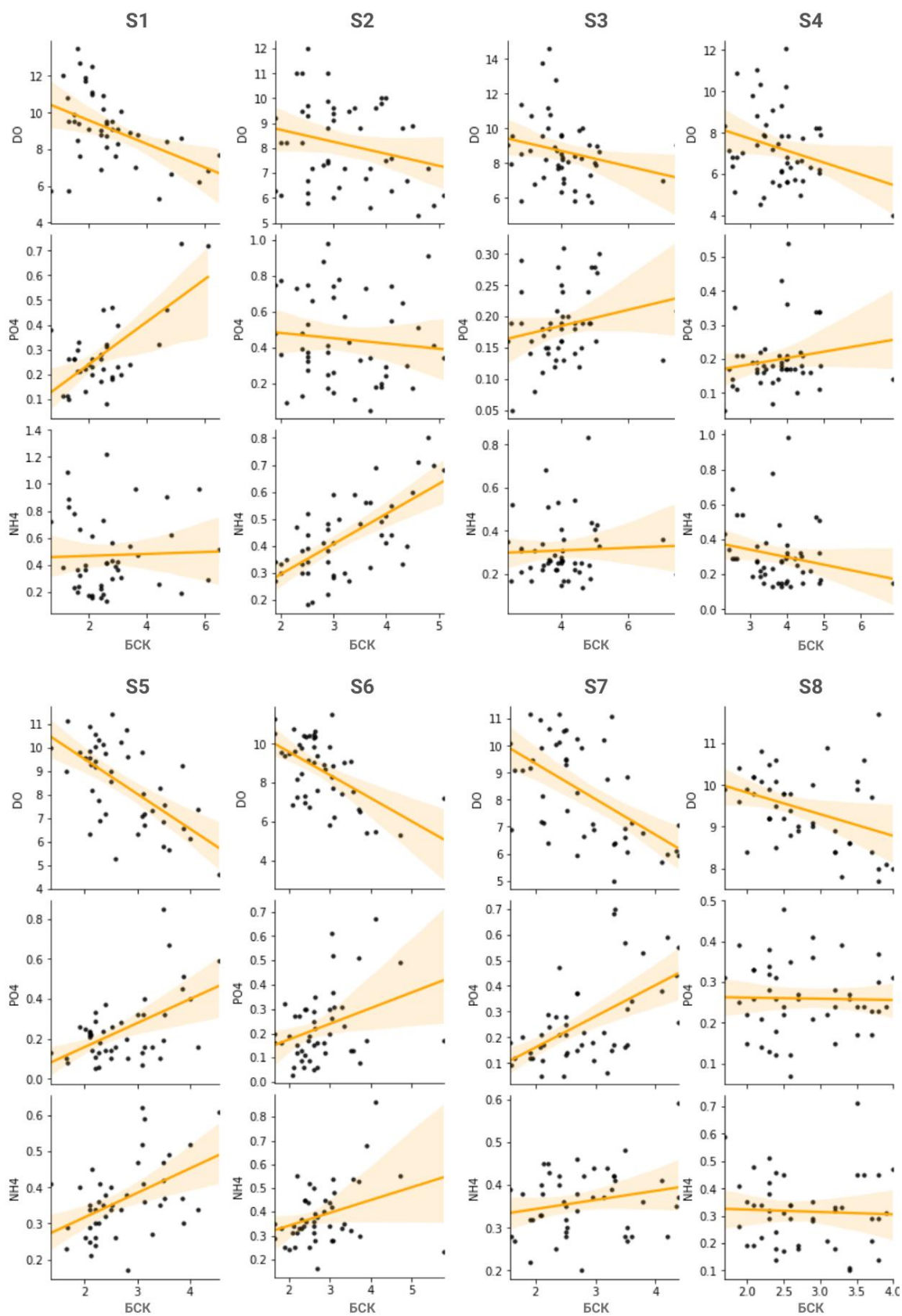


Рис. 4. Діаграми розсіювання залежності БСК₅ та розчиненого кисню(O₂), PO₄³⁻, NH₄⁺ у воді водосховищ р. Дніпро, 2020-2023 рр. Оранжевим показана лінія регресії. Світло-оранжевим замальовано довірчий інтервал рівний 0,95

З метою оцінювання тенденцій змін БСК, використавши інформацію про аномальний 2019 р., для аналізу було вирішено розділити часовий діапазон на два рівні за тривалістю періоди; 1) в межах 2015-2018 років; 2) в межах 2020-2023 років, пропустивши 2019 р. Для кожного пункту спостереження було встановлено кількість проб, в яких БСК перевищує ГДК, та кількість проб в межах ГДК. Ці дані були представлені у відсотках та пораховані для кожного з періодів (рис. 5). Таким чином були встановлені тенденції змін біохімічного споживання кисню і виконана оцінка їх особливостей.

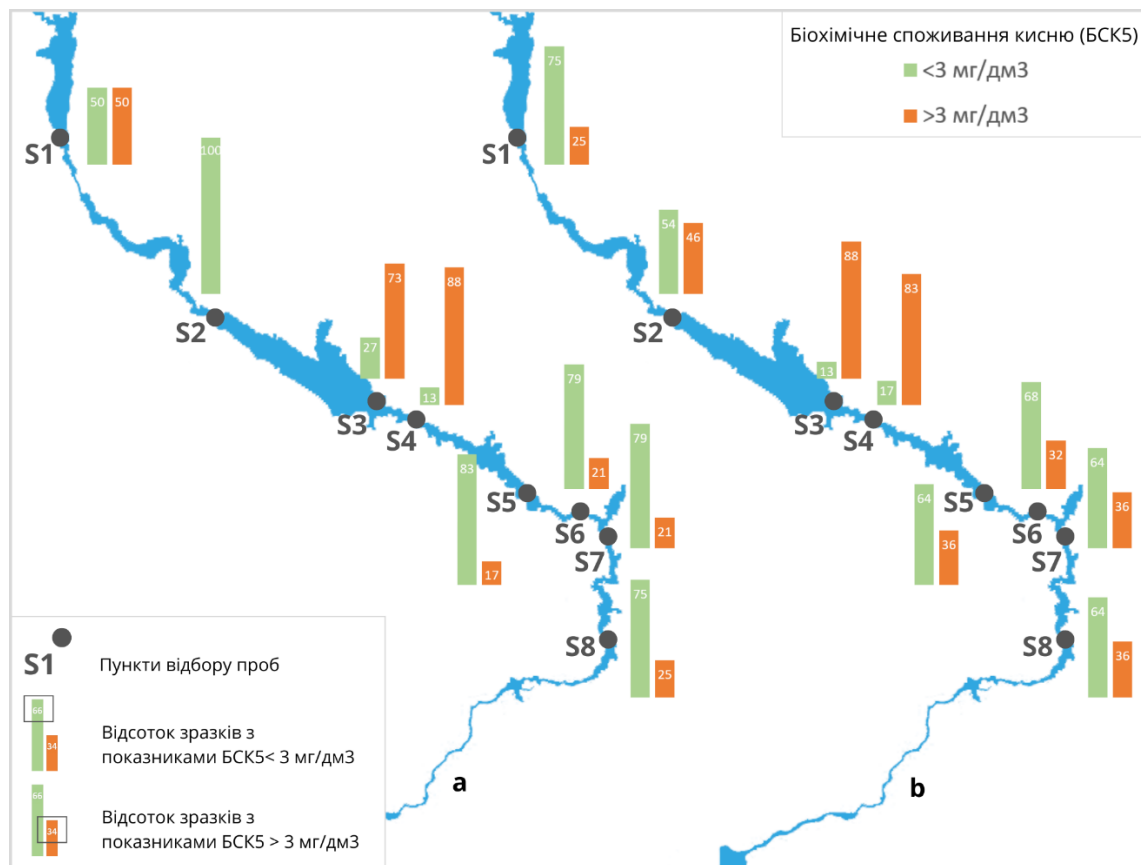


Рис. 5. Просторово-часові зміни концентрацій БСК₅ в межах пунктів відбору проб S1-S8 у воді водосховищ р. Дніпро для періодів: а) 2015-2018 рр.; б) 2020-2023 рр. Зеленим позначено у відсотках (%) кількість зразків з БСК₅ < 3 мг/дм³, оранжевим - з БСК₅ > 3 мг/дм³

За період з 2015 по 2018 рік включно, для 3-х водозаборів більше 50% вимірних показників БСК були вищими за ГДК. Такий розподіл характерний для S1 (БСК > ГДК у 50% вимірювань), S3 (БСК > ГДК у 73% вимірювань), S4 (БСК > ГДК у 88% вимірювань). Для S5-S8 кількість показників БСК вищих ГДК була в діапазоні від 17% до 25%. Для S2 концентрацій БСК вище ГДК не спостерігається. В період з 2020 р. по 2023 рік включно ситуація для S5-S8 погіршилась на 10-15% для кожного з пунктів спостереження. Аналогічно до минулого часового періоду, діапазон 2020-2023 років для S3 та S4 також був представлений найвищими показниками БСК серед усієї території досліджень. Відмітимо, що для S3 кількість зразків, для яких БСК вище ГДК незначно зросла, а для S4 незначно знизилась. Серед максимальних змін, які були представлені в рамках 2020-2023 років в порівнянні з попереднім періодом, відзначився пункт спостереження S2. Тут кількість проб з БСК вищими за ГДК значно зросла і стала рівною 46 %. Відмітимо, що за результатами статистичного аналізу, найбільший внесок у погіршення еколого-гідрохімічної обстановки тут надали 2022 та 2023 роки. Єдиним пунктом спостереження, де в порівнянні з попереднім періодом, часовий діапазон, що включає 2020-2023 роки характеризується зменшенням кількості проб, де БСК більше ГДК, є S1. Така ситуація

спостерігалась через незначні концентрації БСК протягом 2020 р. та 2021 р., та значну кількість показників БСК, більших за ГДК протягом 2015-2017 років.

Висновки. За результатами досліджень було встановлено низку особливостей просторово-часового розподілу біохімічного споживання кисню у воді водосховищ р. Дніпро. На більшій території дослідження протягом останніх років прослідковуються тенденції до погіршення еколого-гідрохімічного стану поверхневих вод, виражених у зростанні біохімічного споживання кисню. 2019 рік став періодом змін багаторічних трендів розподілу концентрацій БСК та проявом мінімальних значень БСК для території від м. Вишгород до м. Горішні Плавні та періодом максимальних значень БСК для території від м. Кам'янське до м. Дніпро. Період з 2020 р. по 2023 р. в порівнянні з періодом з 2015 р. по 2018 р. характеризується погіршенням якості води зі зростанням кількості показників БСК, що перевищують ГДК для більшості питних водозаборів Кременчуцького, Кам'янського та Дніпровського водосховищ. Найгірша ситуація зі зростанням БСК спостерігалась в межах водозабору м. Черкаси, причинами якого могло бути зростання концентрацій амонію, з яким у БСК прослідковуються додатні кореляційні зв'язки. Водозабори с. Власівки (нижня частина Кременчуцького водосховища) та Горішніх Плавнів (верхів'я Кам'янського водосховища) є територією з переважанням показників БСК, які перевищують рівень ГДК у близько 80% випадків. Це найгірша ситуація в межах усієї території досліджень. Тут БСК не демонструє зв'язків з біогенними компонентами, розчиненим киснем та не має явно виражених сезонних коливань. Отже, характер розподілу біохімічного споживання кисню тут може залежати від специфіки наявної органічної речовини, її накопичення, розпаду та характеру мінералізації. Тенденція до поступового зростання рівня БСК протягом всього періоду досліджень прослідковуються в межах водозаборів Кам'янського (південь Кам'янського водосховища), Кайдацького та Дніпроенерго (Дніпровське водосховище). Показники БСК тут характеризуються сезонністю розподілу з максимальними значеннями протягом серпня і вересня, додатними кореляційними зв'язками з фосфатами та амонієм, і від'ємною кореляцією з розчиненим киснем. Подібні особливості могли бути спричинені антропогенними факторами змін БСК, вираженими у накопиченні біогенних елементів та витрат кисню, особливо в періоди евтрофікації водойм.

Висновки, отримані при дослідженні біохімічного споживання кисню, можуть бути використані при подальших дослідженнях басейну Дніпра, особливо в контексті розгляду його антропогенних змін. Крім того, оцінка акваторій водосховищ, де прослідковується погіршення якості поверхневих вод, виражена у зростанні БСК, може бути взята до розгляду при вдосконаленні систем моніторингу та проєктів покращення екологічного стану басейну Дніпра.

Список літератури

1. Дудник С.В., Євтушенко М.Ю. Водна токсикологія: Основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування. К. Вид-во Українського фітосоціологічного центру. 2013. 297 с
2. Звіт про стратегічну екологічну оцінку проєкту Закону України «Про внесення змін до Закону України «Про затвердження Загальнодержавної цільової програми розвитку водного господарства та екологічного оздоровлення басейну річки Дніпро на період до 2021 року». 2021. URL: <https://davr.gov.ua/proyekt-zakonu-ukraini-pro-vnesennya-zmin-do-zakonu-ukraini-pro-zatverdzhennya-zagalnoderzhavnoi-cilovoi-programi-rozvitku-vodnogo-gospodarstva-ta-ekologichnogo-ozdorovlennya-basejnu-richki-dnipro-na-period-do-2021-roku>
3. Осадчий В.І., Осадча Н.М. Кисневий режим поверхневих вод України. Наукові праці УкрГМІ. 2007. 256. С. 265–285.
4. Про затвердження Нормативів екологічної безпеки водних об'єктів, що використовуються для потреб рибного господарства, щодо гранично допустимих концентрацій органічних та мінеральних речовин у морських та прісних водах (біохімічного споживання кисню (БСК-5), хімічного споживання кисню (ХСК), завислих речовин та амонійного азоту), Наказ Міністерства аграрної політики та продовольства України № 471. 2012. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1369-12#Text>
5. Про затвердження Переліку забруднюючих речовин для визначення хімічного стану масивів поверхневих і підземних вод та екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого

- масиву поверхневих вод, Наказ Міністерства екології та природних ресурсів України № 45. 2017. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0235-17#Text>
6. Хільчевський В.К., Гребінь В.В. Гідрографічне та водогосподарське районування території України, затверджене у 2016 р.– реалізація положень ВРД ЄС. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2017. 1 (44). С. 8-20.
 7. Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р. Хімічний аналіз та оцінка якості природних вод. Луцьк. Вежа-Друк. 2021. 76 с.
 8. Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Основи гідрохімії. К. Ніка-Центр. 2012. 312 с.
 9. Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Регіональна гідрохімія України. К. ВПЦ "Київський університет". 2019. 343 с.
 10. Abu Shmeis R.M. Water chemistry and microbiology. У Fundamentals of quorum sensing, analytical methods and applications in membrane bioreactors. Elsevier. 2018. P. 1-56. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.001>
 11. Baki O.T., Aras E., Akdemir U.O., Yilmaz B. Biochemical oxygen demand prediction in wastewater treatment plant by using different regression analysis models. Desalination and Water Treatment, 2019. 157. 79–89. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24158>
 12. Bezsonnyi V., Ponomarenko R., Tretyakov O., Kalda G., Asotskyi, V. Monitoring of ecological safety of watercourses by means of oxygen indicators. Technogenic and Ecological Safety, 2021. 10(2). 75–83. <https://doi.org/10.52363/2522-1892.2021.2.12>
 13. Evangelou V.P. Environmental soil and water chemistry: Principles and applications. John Wiley & Sons. 1998. 592 p.
 14. Hryha M.Y. Evaluation of chemical indicators of anthropogenic influence in the Lower Danube basin. Hydrology, Hydrochemistry and Hydroecology, 2024. 1 (71), 74–84. <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.1.7>
 15. Kamarudin M.K.A., Wahab N.A., Md Bati S.N A., Toriman M.E., Saudi A.S.M., Umar R., Sunardi. Seasonal variation on dissolved oxygen, biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand in Terengganu river basin, Malaysia. Journal of Environmental Science and Management. 2020. 23(2). 1–7. https://doi.org/10.47125/jesam/2020_2/01
 16. Khan F A., Ansari A.A. Eutrophication: An ecological vision. The Botanical Review, 2005. 71(4). 449–482. [https://doi.org/10.1663/0006-8101\(2005\)071\[0449:eaev\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1663/0006-8101(2005)071[0449:eaev]2.0.co;2)
 17. Malek N.H.A., Yaacob W.F.W., Nasir S.A.M., Shaadan N. The effect of chemical parameters on water quality index in machine learning studies: A meta-analysis. Journal of Physics: Conference Series. 2021. 2084(1), 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2084/1/012007>
 18. Medupe M., Letshwenyo M.W. Investigation of self-purification and water quality index during dry and rainy seasons in the Khurumela Stream (Botswana). Journal of Ecohydraulics. 2024. 1–18. <https://doi.org/10.1080/24705357.2024.2363755>
 19. Nuruzzaman M., Al-Mamun A., Salleh M.N B. Experimenting biochemical oxygen demand decay rates of Malaysian river water in a laboratory flume. Environmental Engineering Research, 2017. 23(1), 99–106. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.048>
 20. Pichura V.I., & Potravka L.O. Ecological condition of the Dnipro River Basin and improvement of the mechanism of organization of nature use on the water catchment territory. Water Bioresources and Aquaculture. 2021. (1), 170–200. <https://doi.org/10.32851/wba.2021.1.14>
 21. Ponomarenko R., Plyatsuk L., Tretyakov O., & Ablieieva I. Modeling of operational control of the oxygen regime of the aquatic ecosystem in the conditions of the Dnieper basin. Environmental Problems. 2020. 5(1), 58–62. <https://doi.org/10.23939/ep2020.01.058>
 22. Ramsey P.H. Critical values for spearman's rank order correlation. Journal of Educational Statistics. 1989. 14(3), 245–253. <https://doi.org/10.2307/1165017>
 23. Rebekić A., Lončarić Z., Petrović S., & Marić S. Pearson's or spearman's correlation coefficient - which one to use? Poljoprivreda, 2015. 21(2), 47–54. <https://doi.org/10.18047/poljo.21.2.8>
 24. Sahu P., Londhe S.N., & Kulkarni P.S. Modelling dissolved oxygen and biochemical oxygen demand using data-driven techniques. Environmental Engineering Research. 2022. <https://doi.org/10.4491/eer.2021.541>
 25. Sullivan A.B., Snyder D.M., & Rounds, S.A. Controls on biochemical oxygen demand in the upper Klamath River, Oregon. Chemical Geology. 2010. 269(1-2), 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.007>
 26. Susilowati S., Sutrisno J., Masykuri M., & Maridi M. Dynamics and factors that affects DO-BOD concentrations of Madiun River. У The 3rd international seminar on chemistry: Green chemistry and its role for sustainability. Author(s).2018. <https://doi.org/10.1063/1.5082457>
 27. Vigiak O., Grizzetti B., Udias-Moinelo A., Zanni M., Dorati C., Bouraoui F., & Pistocchi A. Predicting biochemical oxygen demand in European freshwater bodies. Science of the Total Environment. 2019. 666, 1089–1105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.252>

28. Wang S. Forecasting dissolved oxygen and biochemical oxygen demand in a river with numerical solution of one-dimensional bod-do model. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2017. 15(3), 323–333. https://doi.org/10.15666/aeer/1503_323333
29. Weiner R.F., & Matthews R.A. (Ed.). *Environmental engineering* (4th ed.). Elsevier. 2003. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-7294-8.x5000-3>
30. Xu J., Jin G., Mo Y., Tang H., & Li L. Assessing anthropogenic impacts on chemical and biochemical oxygen demand in different spatial scales with bayesian networks. *Water*. 2020. 12(1). 246. <https://doi.org/10.3390/w12010246>

References

1. Dudnyk, S. V., & Yevtushenko, M. Yu. Vodna toksykologhiia: Osnovni teoretychni polozhennia ta yikhnje praktychne zastosuvannia [Aquatic toxicology]. K. 2013. 397 s.
2. Zvit pro stratehichnu ekolohichnu otsinku proiektu Zakonu Ukrainy «Pro vnesennia zmin do Zakonu Ukrainy «Pro zatverdzhennia Zahalnodierzhavnoi tsilovoi prohramy rozvytku vodnoho hospodarstva ta ekolohichnoho ozdorovlennia baseinu richky Dnipro na period do 2021 roku» [On the approval of the national target program for the development of water management and ecological improvement of the Dnipro river basin for the period until 2021]. 2021. URL; <https://davr.gov.ua/proyekt-zakonu-ukraini-pro-vnesennya-zmin-do-zakonu-ukraini-pro-zatverdzhennya-zagalnodierzhavnoi-cilovoi-programi-rozvitku-vodnogo-gospodarstva-ta-ekologichnogo-ozdorovlennya-basejnu-richki-dnipro-na-period-do-2021-roku>
3. Osadchyi V.I., Osadcha, N M. Kysnevnyi rezhym poverkhnevyykh vod Ukrainy [Oxygen regime of surface waters of Ukraine]. *Naukovi pratsi UkrHMI*. 2007. 256. S. 265–285.
4. Pro zatverdzhennia Normatyviv ekolohichnoi bezpeky vodnykh ob'ektiv, shcho vykorystovuiutsia dlia potreb rybnoho hospodarstva, shchodo hranychno dopustymykh kontsentratsii orhanichnykh ta mineralnykh rehovyn u morskykh ta prisnykh vodakh (biokhimichnoho spozhyvannia kysniu (BSK-5), khimichnoho spozhyvannia kysniu (KhSk), zavyslykh rehovyn ta amoniinoho azotu). [On the approval of the Norms for the ecological safety of water bodies used for the needs of fisheries, regarding the maximum permissible concentrations of organic and mineral substances in sea and fresh waters]. *Nakaz Ministerstva ahrarynoi polityky ta prodovolstva Ukrainy № 471*. 2012. URL; <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1369-12#Text>
5. Pro zatverdzhennia Pereliku zabrudniuiuchykh rehovyn dlia vyznachennia khimichnoho stanu masyviv poverkhnevyykh i pidzemnykh vod ta ekolohichnoho potentsialu shtuchnoho abo istotno zminenoho masyvu poverkhnevyykh vod [On the approval of the List of pollutants for determining the chemical state of surface and underground water bodies and the ecological potential of artificial or significantly modified surface water bodies]. *Nakaz Ministerstva ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy № 45*. 2017. URL; <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0235-17#Text>
6. Khilchevskiy V.K., Grebin V.V. Hidrografichne ta vodohospodarske raionuvannia terytorii Ukrainy, zatverdzhene u 2016 r.– realizatsiia polozhen VRD Yes [Hydrographic and water management zoning of the territory of Ukraine, approved in 2016 – implementation of the provisions of the EU WFD]. *Hidrolohiia, hidrokhiimia i hidroekolohiia*, 2017. 1 (44). S. 8-20.
7. Khilchevskiy V.K., Zabokrytska M.R. Khimichniy analiz ta otsinka yakosti pryrodnykh vod. *Lutsk. Vezha-Druk*. 2021. 76 s.
8. Khilchevskiy V.K., Osadchyi V.I., & Kurylo S.M. Osnovy hidrokhiimii. K. Nika-Tsentr. 2012. 312 s.
9. Khilchevskiy V.K., Osadchyi V.I., & Kurylo S.M. (2019). *Rehionalna hidrokhiimia Ukrainy*. K. VPTs "Kyivskiy universytet". 2019. 343 s.
10. Abu Shmeis R.M. Water chemistry and microbiology. *Y Fundamentals of quorum sensing, analytical methods and applications in membrane bioreactors*. Elsevier. 2018. P. 1-56. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2018.02.001>
11. Baki O.T., Aras E., Akdemir U.O., Yilmaz B. Biochemical oxygen demand prediction in wastewater treatment plant by using different regression analysis models. *Desalination and Water Treatment*, 2019. 157. 79–89. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24158>
12. Bezsonnyi V., Ponomarenko R., Tretyakov O., Kalda G., Asotskiy, V. Monitoring of ecological safety of watercourses by means of oxygen indicators. *Technogenic and Ecological Safety*, 2021. 10(2). 75–83. <https://doi.org/10.52363/2522-1892.2021.2.12>
13. Evangelou V.P. *Environmental soil and water chemistry: Principles and applications*. John Wiley & Sons. 1998. 592 p.
14. Hryha M.Y. Evaluation of chemical indicators of anthropogenic influence in the Lower Danube basin. *Hydrology, Hydrochemistry and Hydroecology*, 2024. 1 (71), 74–84. <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2024.1.7>
15. Kamarudin M.K.A., Wahab N.A., Md Bati S.N A., Toriman M.E., Saudi A.S.M., Umar R., Sunardi. Seasonal variation on dissolved oxygen, biochemical oxygen demand and chemical oxygen

- demand in Terengganu river basin, Malaysia. *Journal of Environmental Science and Management*. 2020. 23(2). 1–7. https://doi.org/10.47125/jesam/2020_2/01
16. Khan F.A., Ansari A.A. Eutrophication: An ecological vision. *The Botanical Review*, 2005. 71(4). 449–482. [https://doi.org/10.1663/0006-8101\(2005\)071\[0449:eaev\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1663/0006-8101(2005)071[0449:eaev]2.0.co;2)
17. Malek N.H.A., Yaacob W.F.W., Nasir S.A.M., Shaadan N. The effect of chemical parameters on water quality index in machine learning studies: A meta-analysis. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. 2084(1), 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2084/1/012007>
18. Medupe M., Letshwenyo M.W. Investigation of self-purification and water quality index during dry and rainy seasons in the Khurumela Stream (Botswana). *Journal of Ecohydraulics*. 2024. 1–18. <https://doi.org/10.1080/24705357.2024.2363755>
19. Nuruzzaman M., Al-Mamun A., Salleh M.N.B. Experimenting biochemical oxygen demand decay rates of Malaysian river water in a laboratory flume. *Environmental Engineering Research*, 2017. 23(1), 99–106. <https://doi.org/10.4491/eer.2017.048>
20. Pichura V.I., & Potravka L.O. Ecological condition of the Dnipro River Basin and improvement of the mechanism of organization of nature use on the water catchment territory. *Water Bioresources and Aquaculture*. 2021. (1), 170–200. <https://doi.org/10.32851/wba.2021.1.14>
21. Ponomarenko R., Plyatsuk L., Tretyakov O., & Ablieieva I. Modeling of operational control of the oxygen regime of the aquatic ecosystem in the conditions of the Dnieper basin. *Environmental Problems*. 2020. 5(1), 58–62. <https://doi.org/10.23939/ep2020.01.058>
22. Ramsey P.H. Critical values for spearman's rank order correlation. *Journal of Educational Statistics*. 1989. 14(3), 245–253. <https://doi.org/10.2307/1165017>
23. Rebecić A., Lončarić Z., Petrović S., & Marić S. Pearson's or spearman's correlation coefficient - which one to use? *Poljoprivreda*, 2015. 21(2), 47–54. <https://doi.org/10.18047/poljo.21.2.8>
24. Sahu P., Londhe S.N., & Kulkarni P.S. Modelling dissolved oxygen and biochemical oxygen demand using data-driven techniques. *Environmental Engineering Research*. 2022. <https://doi.org/10.4491/eer.2021.541>
25. Sullivan A.B., Snyder D.M., & Rounds, S.A. Controls on biochemical oxygen demand in the upper Klamath River, Oregon. *Chemical Geology*. 2010. 269(1-2), 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.007>
26. Susilowati S., Sutrisno J., Masykuri M., & Maridi M. Dynamics and factors that affects DO-BOD concentrations of Madiun River. *Y The 3rd international seminar on chemistry: Green chemistry and its role for sustainability*. Author(s). 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5082457>
27. Vigiak O., Grizzetti B., Udias-Moinelo A., Zanni M., Dorati C., Bouraoui F., & Pistocchi A. Predicting biochemical oxygen demand in European freshwater bodies. *Science of the Total Environment*. 2019. 666, 1089–1105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.252>
28. Wang S. Forecasting dissolved oxygen and biochemical oxygen demand in a river with numerical solution of one-dimensional bod-do model. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2017. 15(3), 323–333. https://doi.org/10.15666/aeer/1503_323333
29. Weiner R.F. & Matthews R.A. (Ed.). *Environmental engineering* (4th ed.). Elsevier. 2003. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-7294-8.x5000-3>
30. Xu J., Jin G., Mo Y., Tang H., & Li L. Assessing anthropogenic impacts on chemical and biochemical oxygen demand in different spatial scales with bayesian networks. *Water*. 2020. 12(1). 246. <https://doi.org/10.3390/w12010246>

Spatiotemporal variation evaluation of biochemical oxygen demand (BOD) in Dnipro River

Hryha M. Yu.

The study focused on assessing biochemical oxygen demand (BOD) as an indicator of pollution dynamics in the Dnipro River. It was found that the ecological and hydrochemical conditions of the Kremenchuk, Kamyanske, and Dnipro reservoirs and the water quality of drinking water intakes within them had deteriorated due to increasing BOD. In terms of temporal analysis, 2019 marked the year of the most significant changes in BOD concentrations, resulting in a reversal of long-term trends in biochemical oxygen demand distribution from decreasing to increasing for the territory from Vyshhorod to Horishni Plavni. The most significant increase in BOD was observed at the Cherkasy water intake, likely due to increased ammonium input into the water. The area between Vlasivka and Horishni Plavni, situated at the boundary of the low-flow Kremenchuk reservoir and the flowing Kamyanske reservoir, exhibited the highest BOD concentrations among the entire study area, exceeding the maximum permissible concentration in approximately 80% of cases. BOD levels in the water intakes of Kamyanske and Dnipro showed a steady rise from 2015 to 2023, with peak values in August and September. Positive correlations with phosphates and ammonium, and a negative correlation with dissolved oxygen, suggested anthropogenic influences. These findings indicate the accumulation of biogenic elements and increased oxygen demand, particularly during eutrophication events.

Keywords: biochemical oxygen demand, BODs, Dnipro river, spatiotemporal.

Надійшла до редколегії 03.06.2024