

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОЛЕВОГО СОСТАВА РЕЧНОЙ ВОДЫ

© 2011 г. Б. М. Долгоносов, К. А. Корчагин

*Институт водных проблем Российской академии наук*

*119333 Москва, ул. Губкина, 3*

Поступила в редакцию 07.05.2010 г.

Рассмотрен баланс вещества, содержащегося в речной воде, который учитывает его поступление с боковой приточностью и распад в водной среде. Случайное изменение боковой приточности вызывает флуктуации коэффициентов поступления и распада вещества. Выведено стохастическое уравнение баланса вещества, на основе которого строится уравнение для плотности распределения его концентрации. Решение уравнения показало, что плотность распределения подчиняется логнормальному закону. Этот теоретический результат применен к анализу временных рядов показателей солевого состава воды, включая рН, щелочность, хлориды, аммиак, железо, алюминий. Подтверждена применимость логнормального закона, и найдены параметры распределений. Обнаружено, что для трех показателей — рН, щелочности и хлоридов — распределение расщепляется на две логнормальные ветви, одна — для высоких, другая — для низких значений показателей. Для рН и щелочности это расщепление обусловлено сезонными эффектами, а для хлоридов — разной концентрацией в поверхностном стоке на начальной и конечной фазах снеготаяния и дождей. Рассмотрено применение статистических распределений для вероятностного прогнозирования экстремальных значений показателей. Рассчитана вероятность превышения (обеспеченность) нормативных пределов по различным показателям. Демонстрировано использование обеспеченности для целей гидрохимического нормирования.

*Ключевые слова:* качество воды, временные ряды, стохастическая модель, логнормальное распределение концентраций вещества, экстремальные загрязнения, обеспеченность нормативных пределов.

В настоящее время развиваются разные подходы к расчету показателей качества речной воды. Для получения динамического прогноза, описывающего изменение показателей во времени, обычно применяют имитационные модели, в основе которых лежат модели формирования стока с водосборной территории, дополненные блоками выноса сопутствующих ингредиентов [15, 18]. Разработаны модели внутриводоемных процессов, которые нацелены на расчет динамики фитопланктона и биогенных веществ [1, 8–11]. В то же время, для задач вероятностного прогнозирования качества воды и особенно экстремальных загрязнений водной среды, опасных для водных экосистем и систем водоснабжения, целесообразно использовать крупномасштабные модели, которые охватывают водосбор в целом и содержат параметры, зависящие от структуры водосбора. В таких моделях можно в явном виде учесть стохастические процессы, перейти к вероятностному описанию и получить распределения вероятностей изучаемых величин.

Подход такого рода был использован в [3, 5] для изучения статистических распределений ряда показателей качества воды, включая достаточно представительную группу микробиологических показателей, фитопланктон, мутность, цветность, пер-

манганатную окисляемость. Наряду с этим была исследована изменчивость речных расходов и влияние, которое они оказывают на показатели качества воды (детально исследована связь мутности и расхода воды). В основе этого подхода лежит макродинамика выноса вещества с водосборной территории в реку, развивающаяся на фоне его непрерывного накопления на водосборе. Элементы хаотичности в структуре водосбора и в выпадении осадков индуцируют флуктуации концентрации вещества в речной воде. Важность теоретических представлений состоит в том, что они дают указания на способ обработки временных рядов показателей качества воды. В настоящей работе подход, развиваемый авторами, применяется к исследованию солевого состава воды на примере Московцевской системы водоснабжения. Для статистического анализа выбраны показатели: рН, щелочность, хлориды, аммиак, железо, алюминий, которые наиболее актуальны для практики водоснабжения, регулярно измеряются в лабораториях водопроводных станций и поэтому обеспечены достаточным массивом эмпирических данных.

Следует отметить, что обычно для статистических прогнозов используют набор стандартных распределений вероятностей, выбирая из них те, кото-

рые в достаточной мере согласуются с эмпирическими данными. При этом выбор типа распределения не обосновывается физико-химическими закономерностями процессов и поэтому не позволяет давать содержательную интерпретацию результатов. В отличие от этого подхода в данной работе статистическое распределение не подбирается, а выводится из рассмотрения макродинамики процесса, учета его стохастичности, перехода к статистическому ансамблю и решению уравнения для плотности распределения. На этой основе дается интерпретация полученных результатов для анализируемых показателей качества воды.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Баланс вещества, содержащегося в речной воде, складывается в общем случае из внешних и внутренних источников (стоки рассматриваются как отрицательные источники). Группа внешних источников включает в себя поступление с боковой приточностью, с атмосферными осадками, выделение или поглощение донными осадками, прикрепленной флорой (макрофиты, перифитон). К группе внутренних источников относятся: выделение вещества в воду или изъятие его из воды фитопланктоном и другими переносимыми течением гидробионтами, сорбция вещества частицами взвеси и их седиментация на дно, химическая трансформация в объеме воды, приводящая к образованию, распаду или дезактивации вещества. Такая классификация источников связана с тем, что каждая группа может быть единообразно учтена в модели. Суммарное действие внешних источников характеризуется величиной  $m$  — интенсивностью поступления вещества (по массе). По определению,  $m(l)dl$  — это масса вещества, которая поступает в реку на участке  $(l, l + dl)$  за единицу времени, где  $l$  — горизонтальная координата вдоль русла реки. Действие внутренних источников зависит от концентрации вещества в реке. Скорость прироста концентрации вещества  $c$  за счет внутренних источников в простейшем случае задается величиной  $kc$ , где  $k$  — суммарная константа скорости процесса; при  $k > 0$  идет образование вещества, а при  $k < 0$  — его распад.

Речная вода переносит за единицу времени массу вещества  $M = cQ$ , где  $Q$  — расход реки. Далее перенос рассматривается в рамках лагранжева описания. Перемещение выделенного объема воды течением реки со скоростью  $v$  на расстояние  $vdt$  сопровождается увеличением количества переносимого вещества за счет действия внешних источников на величину  $mvdt$ , а за счет действия внутренних источников — на величину  $kcQdt$ , так что общий прирост массы вещества составит  $dM = mvdt + kcQdt$  (скорость течения  $v$  считаем

постоянной на рассматриваемом участке реки). Подставляя сюда  $M = cQ$ , получим

$$\frac{d(cQ)}{dt} = mv + kcQ. \quad (1)$$

При выводе (1) рассматривалась только координата вдоль потока. Это допустимо, если поступающая примесь успевает распределиться по поперечному сечению реки значительно раньше, чем вода доходит до конца рассматриваемого участка реки, т.е. по существу требуется, чтобы длина данного участка существенно превышала ширину реки.

Выше было принято, что скорость течения реки постоянна, поэтому в правой части (1) опущен член  $-v'cQ$  (он остается от адвективного члена  $-(vcQ)'$  при переходе от эйлерова к лагранжеву описанию [7]), где штрих обозначает производную по координате  $l$ . Тенденция к выравниванию скоростей течения на разных участках реки имеет место для речных бассейнов, сформированных на осадочных породах [16, 17]. Это связано с тем, что весь длительный процесс эрозионного формирования речной сети протекает в направлении минимума диссипации энергии, который как раз достигается при выравнивании скоростей течения.

В правой части (1) опущен также дисперсионный член  $[D(cQ)]'$ , где  $D$  — коэффициент продольной турбулентной диффузии. По существу предполагается, что продольный градиент содержания вещества достаточно мал, что позволяет пренебречь диффузионным переносом вещества по сравнению с адвективным  $D(cQ)' \ll vcQ$ .

Действие боковой приточности приводит к увеличению расхода реки со скоростью

$$\frac{dQ}{dt} = qv, \quad (2)$$

где  $q$  — интенсивность боковой приточности, т.е. объем поступающей в реку воды в расчете на единицу длины русла за единицу времени. Комбинируя (1) и (2), получим уравнение изменения концентрации вещества в выделенном объеме воды по мере его продвижения вместе с течением реки

$$\frac{dc}{dt} = \frac{m}{\omega} - \frac{q}{\omega}c + kc, \quad (3)$$

где учтено, что  $Q = \omega v$ , где  $\omega$  — площадь живого сечения реки. Первый член в правой части (3) описывает прирост концентрации за счет внешних источников, второй — снижение концентрации за счет разбавления, вызванного боковой приточностью, третий — прирост за счет внутренних источников.

При постоянной боковой приточности и постоянной скорости течения из (2) и  $Q = \omega v$  следует, что площадь живого сечения растет линейно со временем  $\omega = \omega_0 + qt$ , где  $\omega_0$  — значение  $\omega$  в начальный момент времени. Если основная масса вещества по-

стует с боковой приточностью, то  $m = qc_q$ , где  $c_q$  – концентрация вещества в поступающей воде. Такое же соотношение можно записать и в общем случае, когда действует несколько внешних источников вещества, но тогда  $c_q$  будет представлять собой некоторую эффективную концентрацию. С учетом приведенных зависимостей уравнение (3) преобразуется к виду

$$\frac{dc}{dt} = k_q \frac{c_q - c}{1 + k_q t} + kc, \quad (4)$$

где  $k_q = q/\omega_0$  – суммарная константа скорости поступления воды с боковой приточностью. Обратная величина  $\tau_q = 1/k_q$  характеризует время заполнения живого сечения реки водой из боковой приточности. Далее будем анализировать ситуацию, когда перенос вещества осуществляется на временах  $t \ll \tau_q$  (проверка этого условия дается в следующем разделе). Тогда вместо (4) получим

$$\frac{dc}{dt} = k_q(c_q - c) + kc. \quad (5)$$

При  $k = k_q$  эффект добавления вещества из внутренних источников (член  $kc$ ) полностью компенсируется уменьшением концентрации за счет разбавления водой, поступающей с боковой приточностью (член  $-k_q c$ ). Если вещество образуется или распадается с незначительной скоростью  $|k| \ll k_q$ , то уравнение (5) редуцируется к виду  $dc/dt = k_q(c_q - c)$ . Напротив, при высокой скорости образования или распада вещества  $|k| \gg k_q$ , точнее, при условии  $|k|c \gg k_q c_q$ , уравнение (5) упрощается до  $dc/dt = kc$ .

Случайное изменение боковой приточности вызывает флуктуации коэффициента  $k_q$  и синхронные с ним флуктуации коэффициента  $k$  с той же относительной интенсивностью, но с другой амплитудой. С учетом этого замечания представим указанные коэффициенты в виде суммы среднего значения и случайной составляющей

$$k_q = \bar{k}_q(1 + \sigma \xi(t)), \quad k = \bar{k}(1 + \sigma \xi(t)), \quad (6)$$

где чертой сверху обозначены средние значения параметров,  $\xi(t)$  – стандартный белый шум,  $\sigma$  – относительная интенсивность шума, одинаковая для обоих параметров. Подставляя (6) в (5), получим стохастическое дифференциальное уравнение (СДУ)

$$\frac{dc}{dt} = (\bar{k}_q(c_q - c) + \bar{k}c)(1 + \sigma \xi(t)). \quad (7)$$

В частном случае  $\bar{k}_q = \bar{k}$  уравнение (7) принимает вид

$$\frac{dc}{dt} = \bar{k}_q c_q (1 + \sigma \xi(t)). \quad (8)$$

Это СДУ описывает броуновское блуждание концентрации относительно линейного тренда [14]. Если рассматривать статистический ансамбль с  $\delta$ -образным начальным распределением, то из (8) следует нормальный закон распределения концентрации со средним  $\bar{k}_q c_q t$  и дисперсией  $(c_q \sigma)^2 \bar{k}_q t$ .

В случае, когда  $\bar{k}_q \neq \bar{k}$ , уравнение (7) можно представить в виде

$$\frac{dc}{dt} = K(c_1 - c)(1 + \sigma \xi(t)),$$

или

$$\frac{dx}{dt} = -Kx(1 + \sigma \xi(t)), \quad (9)$$

где

$$x = c - c_1, \quad K = \bar{k}_q - \bar{k}, \quad c_1 = \frac{c_q \bar{k}_q}{K}.$$

Перейдем от СДУ (9) к вероятностной трактовке. Для этого вводится статистический ансамбль, который представляет собой совокупность всевозможных реализаций рассматриваемого случайного процесса. Распределение по ансамблю описывается плотностью вероятностей  $p(x, t)$ , которая подчиняется соответствующему уравнению Фоккера–Планка–Колмогорова. Перейдем от переменной  $x$  к  $y = \ln|x|$  и представим (9) в виде

$$\frac{dy}{dt} = -K - K\sigma \xi(t).$$

Этому СДУ соответствует следующее уравнение Фоккера–Планка–Колмогорова [14] относительно плотности распределения  $f(y, t) = xp(x, t)$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K \frac{\partial f}{\partial y} + K \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}. \quad (10)$$

В начальном состоянии все системы ансамбля имеют одну и ту же величину  $x$ , равную  $x_0 = c_0 - c_1$ , т.е. считается, что все реализации случайного процесса  $x(t)$  начинаются с  $x_0$ . Это значит, что начальная плотность вероятностей имеет вид дельта-функции  $p(x, 0) = \delta(x - x_0)$ . Используя известные ее свойства, можно показать, что это условие в применении к плотности  $f(y, t)$  приводит к начальному условию  $f(y, 0) = \delta(y - y_0)$ , где  $y_0 = \ln|x_0|$ . При указанном начальном условии решение уравнения (10) дает для  $f(y, t)$  нормальное распределение, которое при переходе к  $p(x, t)$  трансформируется в логнормальное

$$p(x, t) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi|K|t}} \exp\left\{-\frac{(\ln|x/x_0| + Kt)^2}{2\sigma^2|K|t}\right\}. \quad (11)$$

Параметр  $t$  надо рассматривать как время добега воды в реке от начального до конечного створа.

Функция распределения, представляющая собой вероятность неперевышения некоторого уровня  $x$ , находится интегрированием выражения (11)

$$F(x) = \int_0^x p(x') dx' = \Phi\left(\frac{\ln|x/x_0| + Kt}{\sigma\sqrt{|K|t}}\right) = \Phi(\alpha \ln|x| + \beta), \quad (12)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{\sigma\sqrt{|K|t}}, \quad \beta = \alpha(Kt - \ln|x_0|),$$

$\Phi$  — стандартное нормальное распределение, определяемое как

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-u^2/2} du.$$

Таким образом, теория предсказывает, что значения концентраций вещества в речной воде должны подчиняться логнормальному закону распределения (12). Проверим на эмпирических данных, насколько этот теоретический результат применим к реальным данным.

Для последующего анализа данных наибольший интерес представляет случай  $|k| \gg k_q$ , когда преобладающий вклад в изменение концентрации вносит внутренний источник (напомним, что отрицательный источник  $k < 0$  соответствует стоку вещества, например за счет его распада). В этом случае справедливо приближение  $K \approx -\bar{k}$ ,  $c_1 \approx 0$ ,  $x \approx c$  (определения величин — после формулы (9)), а функция распределения и ее параметры имеют вид

$$F(x) = \Phi(\alpha \ln c + \beta), \quad \alpha = \frac{1}{\sigma\sqrt{|\bar{k}|t}}, \quad (13)$$

$$\beta = \alpha(-\bar{k}t - \ln c_0),$$

где  $\alpha > 0$ , а параметр  $\beta$  может быть как положительным, так и отрицательным.

### СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Исследовались временные ряды показателей качества воды, поступающей на водопроводную станцию. Водозабор расположен на р. Москве вблизи створа Рублевского гидроузла. Измерения проводились по стандартным методикам в лаборатории Западной станции водоподготовки г. Москвы [4, 6]. Исследуется солевой состав воды, включая шесть показателей: рН, щелочность, хлориды, аммиак, железо, алюминий. По указанным показателям имеются среднесуточные данные за 12-летний период с начала 1997 г. до начала 2009 г., которые были подвергнуты статистической обработке на основе полученных выше теоретических зависимостей.

Проверим предположение  $t \ll \tau_q$ , которое было принято при переходе от (4) к (5) и которое означает, что время добегания воды от начального створа рассматриваемого участка реки до его конечного створа намного меньше времени заполнения живого сечения водой из боковой приточности. Время добегания равно  $t = L/v$ , где  $L$  — длина участка. Рассматривается участок вдоль русла р. Москвы от впадения р. Истры до водозабора Западной станции водоподготовки (пос. Раздоры) длиной 12 км. При средней скорости течения  $\sim 1$  м/с получаем время добегания  $t = 3.3$  часа. Для расчета времени  $\tau_q = \omega_0/q$  используем порядковые оценки живого сечения реки  $\omega_0 \approx 10^2$  м<sup>2</sup> и интенсивности боковой приточности  $q \approx 0.1 - 1$  (м<sup>3</sup>/с)/км. В результате получаем  $\tau_q \approx 1 - 10$  сут. Таким образом, условие  $t \ll \tau_q$  выполняется, и можно использовать полученные теоретические распределения. Рассмотрим теперь статистику отдельных показателей на предмет ее соответствия теоретическим зависимостям.

#### Водородный показатель рН

Временной ряд (рис. 1а) демонстрирует повышенные значения рН в периоды интенсивного цветения фитопланктона, который выделяет метаболиты, подщелачивающие воду. Напротив, низкие значения рН наблюдаются зимой, когда преобладает подземное питание реки. Годовые максимумы и минимумы рН представлены в табл. 1. Горизонтальная линия на рис. 1а, проведенная по значению рН 8.1, отделяет период интенсивного развития водорослей от остальной части года.

Можно заметить слабо выраженную многолетнюю тенденцию к повышению рН речной воды, вероятно, вследствие продолжающегося евтрофирования. Тренд составляет  $\sim 0.12$  единиц рН за 10 лет, или 1.5% относительно среднего значения рН 8.05. Такое изменение рН кажется небольшим, однако это не так, поскольку ему соответствует 32%-ное снижение концентрации водородных ионов, что достаточно заметно. Свидетельством евтрофирования является тенденция роста численности фитопланктона в изучаемом створе реки примерно на 10 тыс. кл/мл за 10 лет [5].

Рис. 1б показывает, что в рассматриваемом водном объекте за время наблюдения изменение рН происходило в интервале 7.5–8.9. Он распадается на два подынтервала, разделяемые значением рН 8.1, в каждом из которых действует нормальное распределение, но с отличающимися значениями параметров

$$F(x) = \Phi(\alpha x + \beta),$$

$$\alpha = 5.763, \quad \beta = -46.18 \text{ при } x < 8.1,$$

$$\alpha = 2.746, \quad \beta = -21.74 \text{ при } x > 8.1,$$

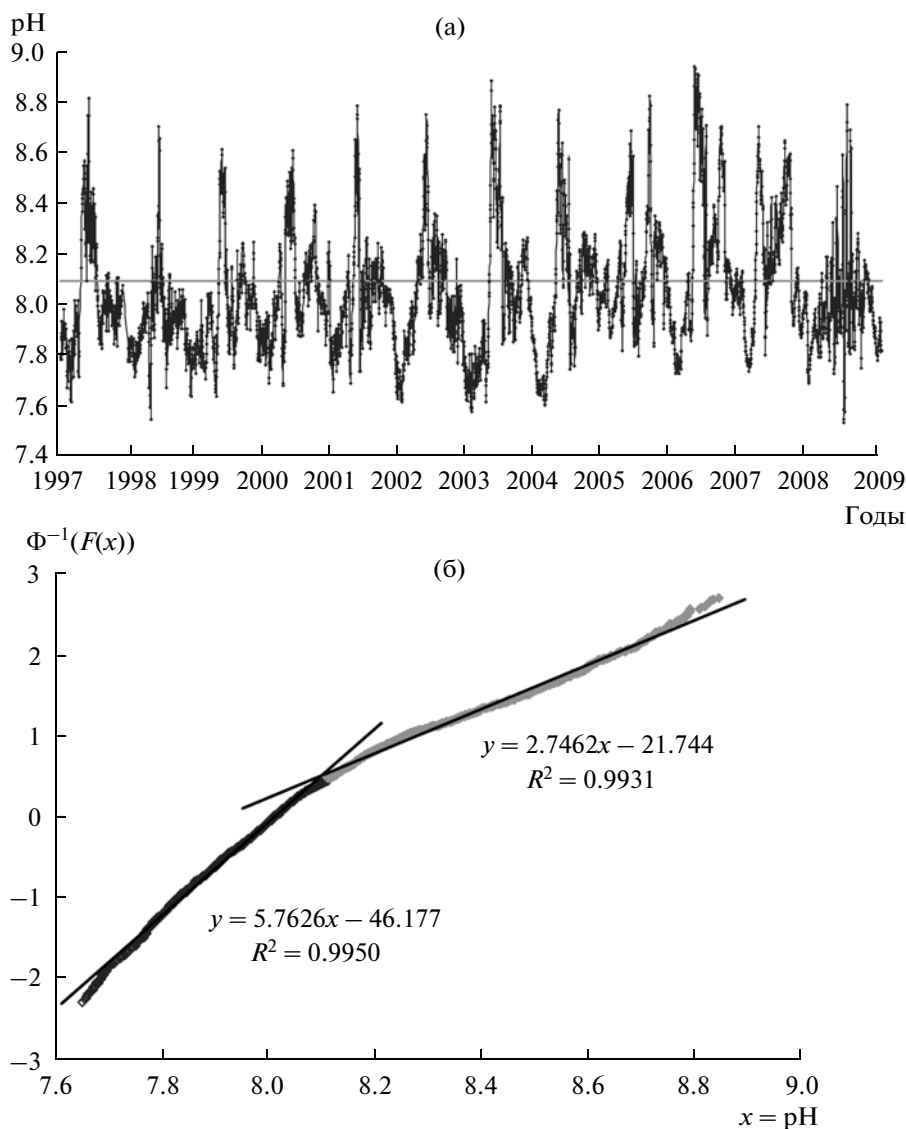


Рис. 1. Временной ряд pH (а) и функция его распределения в нормальных координатах (б).

где  $x = \text{pH}$ . Коэффициент детерминации  $R^2$ , приведенный на рисунке, близок к единице. Наличие двух ветвей распределения обусловлено сезонными эффектами, о которых говорилось выше, при этом верхняя ветвь отвечает летнему, а нижняя — зимнему сезону.

Так как pH — это отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , то из того, что pH распределено по нормальному закону, следует, что концентрация  $c = [\text{H}^+]$  распределена по логнормальному закону

$$F(c) = \Phi(\tilde{\alpha} \ln c + \beta),$$

где  $\tilde{\alpha} = -\alpha/\ln 10$ , в согласии с теоретическим результатом (13).

### Щелочность

Рассматривается общая щелочность, которая измеряется количеством сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 л природной воды. Щелочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных ионов и анионов слабых неорганических и органических кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, фосфатов, анионов гуминовых и фульвокислот и др.), которые гидролизуются в водной среде и образуют гидроксильные ионы. Для природных вод наибольший вклад в общую щелочность чаще всего вносят карбонаты и гидрокарбонаты. Для исследуемой воды интервал изменения щелочности составлял 1.5–5 мг-экв/л. Временной ряд (рис. 2а) демонстрирует минимумы щелочности на пике поло-

Таблица 1. Годовые экстремумы показателей качества воды и даты их наступления

Максимумы pH						
Дата	01.06.1997	15.06.1998	19.05.1999	08.06.2000	19.05.2001	26.05.2002
pH <sub>max</sub>	8.82	8.71	8.63	8.64	8.82	8.75
Дата	12.05.2003	07.05.2004	11.09.2005	15.05.2006	19.04.2007	06.08.2008
pH <sub>max</sub>	8.90	8.77	8.83	8.94	8.70	8.79
Минимумы pH						
Дата	27.02.1997	01.05.1998	19.04.1999	12.04.2000	08.01.2001	14.01.2002
pH <sub>min</sub>	7.62	7.56	7.42	7.69	7.64	7.61
Дата	22.01.2003	24.02.2004	14.04.2005	27.01.2006	02.03.2007	22.07.2008
pH <sub>min</sub>	7.55	7.61	7.82	7.73	7.76	7.54
Максимумы щелочности						
Дата	29.03.1997	19.02.1998	13.03.1999	03.04.2000	24.02.2001	07.03.2002
Alk <sub>max</sub>	4.32	4.24	4.52	4.18	4.37	4.36
Дата	30.03.2003	08.02.2004	02.02.2005	12.02.2006	12.03.2007	08.01.2008
Alk <sub>max</sub>	3.84	4.24	4.22	4.87	4.11	4.93
Минимумы щелочности в периоды половодья						
Дата	07.04.1997	30.04.1998	19.04.1999	17.04.2000	13.04.2001	16.03.2002
Alk <sub>min</sub>	2.59	2.16	2.00	1.86	1.93	3.02
Дата	12.04.2003	29.03.2004	14.04.2005	18.04.2006	21.03.2007	30.03.2008
Alk <sub>min</sub>	1.60	2.42	2.11	2.14	2.83	2.85
Максимумы концентрации хлоридов						
Дата	09.02.1997	03.04.1998	12.03.1999	05.04.2000	18.03.2001	14.02.2002
Cl <sup>-</sup> <sub>max</sub>	25.5	21.63	16.93	20.16	22.69	23.1
Дата	12.05.2003	22.03.2004	09.04.2005	07.04.2006	16.03.2007	29.02.2008
Cl <sup>-</sup> <sub>max</sub>	20.40	21.04	21.22	25.4	25.55	24.64
Минимумы концентрации хлоридов						
Дата	26.07.1997	18.08.1998	16.04.1999	17.04.2000	16.04.2001	15.07.2002
Cl <sup>-</sup> <sub>min</sub>	11.59	7.26	6.21	8.76	7.50	11.31
Дата	12.04.2003	31.03.2004	19.04.2005	18.04.2006	10.09.2007	30.05.2008
Cl <sup>-</sup> <sub>min</sub>	10.76	8.90	8.26	12.95	13.29	8.55
Максимумы концентрации аммиака (по азоту)						
Дата	06.04.1997	21.04.2008	05.04.1999	11.04.2000	17.03.2001	14.02.2002
NH <sub>3</sub> <sub>max</sub>	0.88	0.84	0.98	0.96	0.48	0.40
Дата	11.04.2003	27.03.2004	15.01.2005	09.04.2006	18.03.2007	08.08.2008
NH <sub>3</sub> <sub>max</sub>	0.88	0.28	0.43	0.33	0.46	0.40
Максимумы концентрации железа						
Дата	07.04.1997	25.04.1998	12.04.1999	10.04.2000	21.03.2001	17.03.2002
Fe <sub>tot max</sub>	0.86	0.95	1.14	1.42	0.39	0.13
Дата	11.04.2003	28.03.2004	11.04.2005	19.04.2006	19.03.2007	23.07.2008
Fe <sub>tot max</sub>	0.26	0.78	1.26	0.65	0.85	0.5
Максимумы концентрации алюминия						
Дата	10.06.1997	22.04.1998	12.04.1999	08.04.2000	09.04.2001	13.03.2002
Al <sub>tot max</sub>	0.5	0.31	0.38	0.58	0.34	0.15
Дата	11.04.2003	27.03.2004	12.04.2005	17.04.2006	23.03.2007	15.07.2008
Al <sub>tot max</sub>	0.3	0.23	0.22	0.14	0.1	0.12

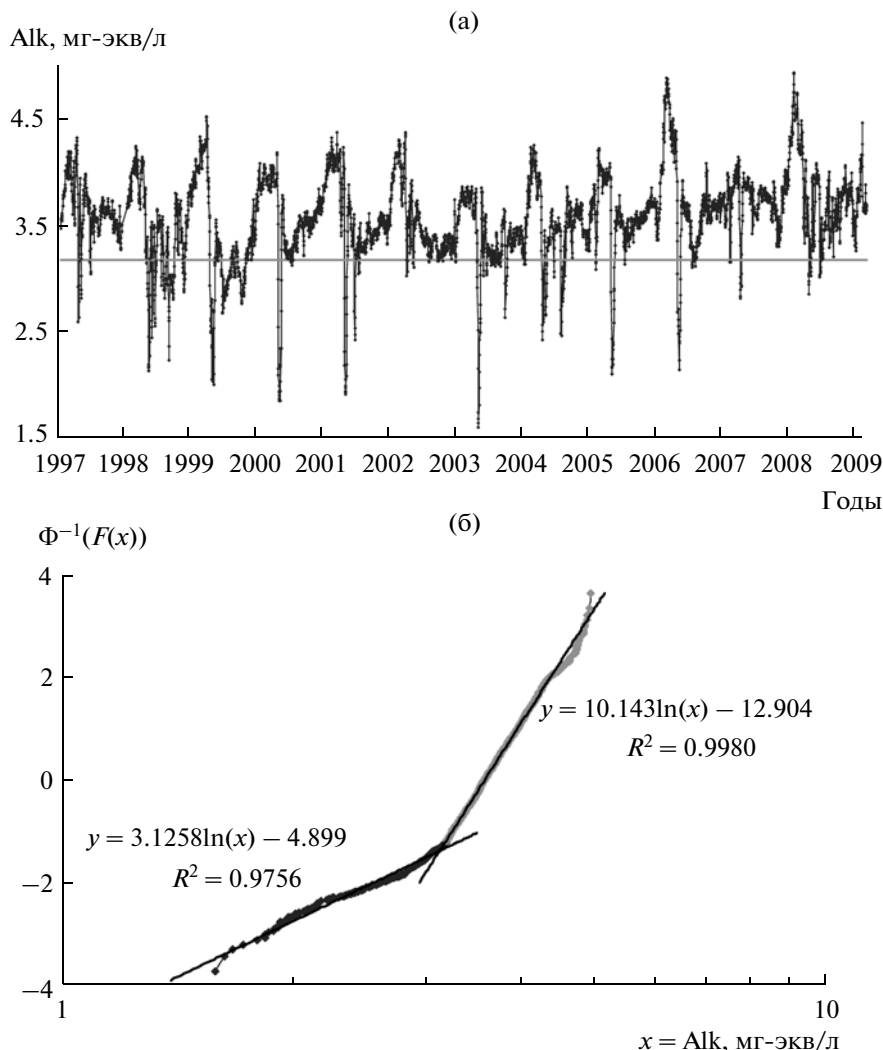


Рис. 2. Временной ряд щелочности (а) и функция ее распределения в логнормальных координатах (б).

вода, тогда как максимумы попадают на зимний период, изредка — перед самым началом половодья. Годовые максимумы щелочности и ее минимумы в половодья представлены в табл. 1. Во всех случаях минимум в половодье является и годовым минимумом. Максимумы щелочности зимой связаны с преобладанием в этот период подземного питания реки, поскольку подземные воды содержат повышенное количество карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов и других анионов слабых кислот. Минимумы в периоды половодья обусловлены тем, что воды реки обогащаются талым стоком с поверхности водосбора, который содержит пониженное количество указанных анионов. В остальные периоды года осуществляется смешанное питание реки, при котором щелочность воды варьирует вместе с соотношением подземного и поверхностного питания. В вегетационный период на щелочность влияет развитие фитопланктона, который выделяет продукты метаболизма, содержащие слабые органические

кислоты, повышающие щелочность. Кроме того, при массовом отмирании водорослей после некоторого повышения щелочности возможно ее понижение вследствие быстрой минерализации лабильного органического вещества.

Горизонтальная линия на рис. 2а, расположенная на уровне 3.2 мг-экв/л, делит область изменения щелочности на два интервала — с пониженной и повышенной щелочностью. В каждом из этих интервалов щелочность распределена по логнормальному закону (рис. 2б), но с отличающимися значениями параметров

$$F(x) = \Phi(\alpha \ln x + \beta),$$

$$\alpha = 3.126, \quad \beta = -4.899 \text{ при } x < 3.2,$$

$$\alpha = 10.14, \quad \beta = -12.90 \text{ при } x > 3.2,$$

где  $x$  — щелочность, мг-экв/л. Расщепление распределения на две логнормальные ветви связано с описанными выше сезонными явлениями. Ветвь в об-

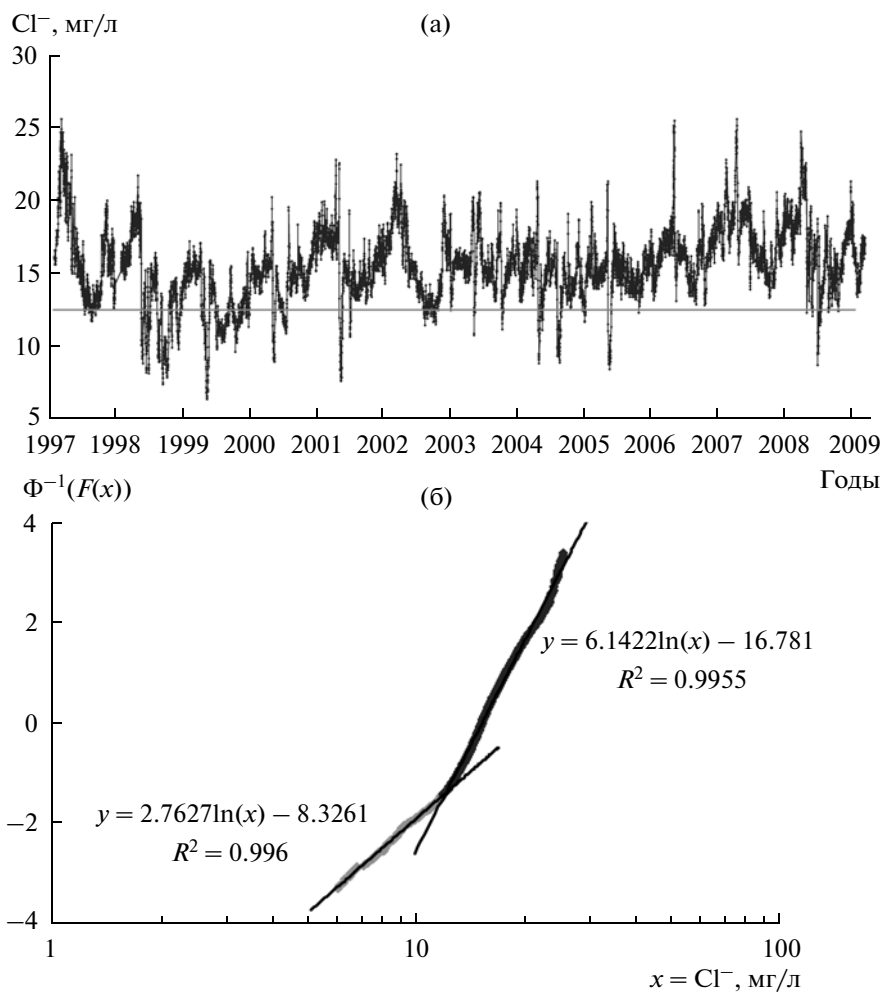


Рис. 3. Временной ряд концентрации хлоридов (а) и функция ее распределения (б).

ласти низких значений щелочности отвечает летнему сезону, а в области высоких — зимнему.

Наблюдается небольшой тренд щелочности в сторону ее увеличения примерно на 0.2 мг-экв/л за 10 лет, т.е. рост за это время составляет около 6% относительно среднего значения щелочности 3.5 мг-экв/л. Причина такого роста щелочности — евтрофирование водной среды, сопровождаемое увеличением численности фитопланктона, о чем говорилось выше.

#### Хлориды

Интервал изменения хлоридов 6–25 мг/л (рис. 3а). Естественный фон хлоридов в бассейне р. Москвы невысок; он обеспечивается вымыванием из горных пород. Высокие концентрации хлоридов в речной воде имеют антропогенный генезис. Они наблюдаются в начале снеготаяния, а также в начале выпадения дождей после длительных периодов засухи. Это связано с накоплением хлоридов в снеге или на поверхности земли вследствие переноса

солевых частиц воздушными массами с загрязненных территорий. Вдали от морского побережья (>500 миль) основными источниками хлоридов являются урбанизированные территории. Хлориды также попадают в реку со сточными водами, которым присуще повышенное содержание этих анионов.

Минимальная концентрация хлоридов достигается на спаде половодья при снеготаянии, после того, как проходят первые, наиболее загрязненные, талые воды. Точно так же понижение концентрации хлоридов в поверхностном стоке происходит при длительном выпадении дождя на его поздних стадиях. Максимальные и минимальные концентрации хлоридов в речной воде представлены в табл. 1.

Интервал изменения хлоридов делится на два подынтервала: с повышенным и пониженным содержанием хлоридов. Рубежная концентрация составляет 12.2 мг/л (горизонтальная линия на рис. 3а), она определяется точкой смены одной ветви распределения на другую (рис. 3б). В каждом из подынтервалов распределение хлоридов подчиня-



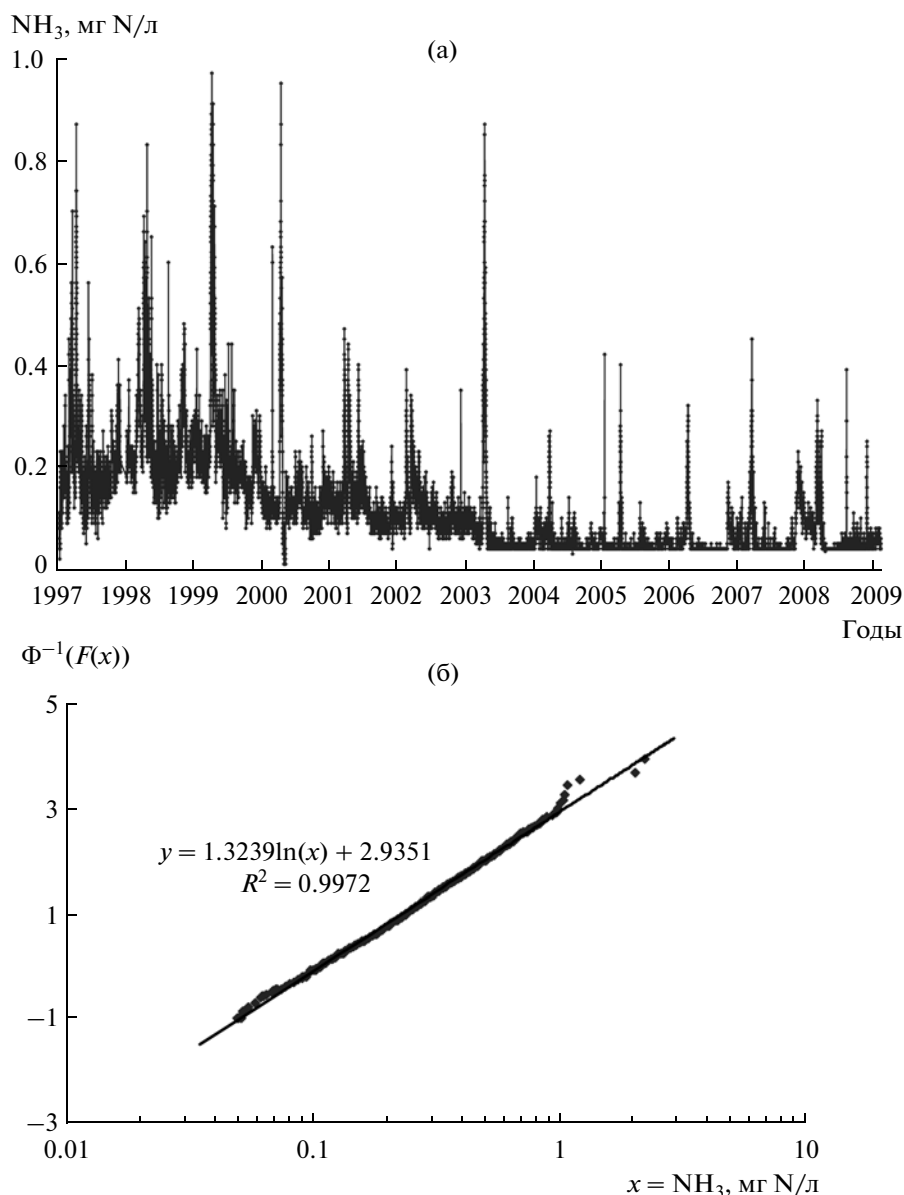


Рис. 4. Временной ряд концентрации аммиака (а) и функция ее распределения (б).

ется логнормальному закону с отличающимися значениями параметров

$$F(x) = \Phi(\alpha \ln x + \beta),$$

$$\alpha = 2.763, \quad \beta = -8.326 \text{ при } x < 12.2,$$

$$\alpha = 6.142, \quad \beta = -16.78 \text{ при } x > 12.2,$$

где  $x$  — концентрация хлоридов, мг/л. Нижняя ветвь распределения отвечает поздней фазе снеготаяния и выпадения дождей, а верхняя ветвь — начальной фазе этих метеорологических явлений.

Имеется долговременная тенденция к нарастанию содержания хлоридов в речной воде, которая составляет 1.2 мг/л за 10 лет, или 7.7% относительно среднего значения 15.5 мг/л. Это может быть

обусловлено загрязнением городских территорий, освоением новых территорий, особенно в водоохраной зоне, сбросом неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод.

#### Аммиак

Основные источники поступления аммиака — животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий, сточные воды предприятий пищевой и химической промышленности. Временной ряд концентрации аммиака по азоту представлен на рис. 4а. Интервал изменения концентрации 0.05–1 мг N/л. В периоды снеготаяния и осенних дождей концентра-

ция существенно возрастает. Временной ряд демонстрирует очевидную тенденцию к снижению уровня загрязнения речной воды аммиаком: за 12 лет наблюдения средняя концентрация аммиака снизилась с 0.25 до порога обнаружения 0.05 мг/л. Снижился не только средний уровень, но и пиковые концентрации. Вероятно, это связано со снижением нагрузки от фермерских хозяйств, размещенных на водосборе, с уменьшением площадей сельхозугодий и потребления органических удобрений. Годовые максимумы концентраций представлены в табл. 1.

На половодья всегда попадает максимум концентрации, но он может быть меньше чем годовой. Примерами могут служить следующие максимумы, достигаемые в половодья: 07.04.2001 – 0.44, 10.03.2002 – 0.35, 11.04.2005 – 0.41, 04.03.2008 – 0.34 мг/л.

Функция распределения концентраций аммиака (рис. 46) подчиняется логнормальному закону

$$F(x) = \Phi(\alpha \ln x + \beta),$$

$$\alpha = 1.324, \beta = 2.935,$$

где  $x$  – концентрация аммиака (по азоту), мг/л.

#### Железо

Интервал изменения общего железа 0.05–1.4 мг/л. Наблюдается некоторое снижение среднего содержания железа в речной воде по сравнению с 1990-ми гг. с 0.4 до 0.2 мг/л. Наиболее низкое содержание железа (<0.1 мг/л) отмечается со второй половины 2001 г. до начала половодья 2004 г. (рис. 5а).

Основные источники соединений железа в речной воде: болотные воды, содержащие комплексные соединения железа, главным образом с гуминовыми кислотами; при половодьях и дождях они выносятся с поверхностным стоком в реку; поверхностные воды, выщелачивающие подстилку из растительных остатков; поверхностный сток с загрязненной урбанизированной территории; производственные сточные воды; обогащенные железом подземные воды, питающие реку.

Годовые максимумы концентрации железа, как правило, попадают на половодья (табл. 1). Отмечено лишь одно исключение – 2008 г., когда пик концентрации железа в половодье 0.43 мг/л (29.03.2008) был несколько ниже годового максимума, обусловленного интенсивным дождем. В зимний период, когда преобладает подземное питание реки, содержание железа в воде меньше, чем в период половодья или при выпадении дождей. Это свидетельствует о том, что высокие концентрации железа в речной воде обусловлены вкладом болотных вод, выносимых в реку с тальми и дождевыми водами. Вклад загрязненного поверхностного стока в створе водозабора (т.е. до прохождения реки по территории г. Москвы), по-видимому, мал. Вклад хозяй-

ственно-бытовых сточных вод с высоким содержанием соединений железа практически не зависит от естественных метеорологических событий (снеготаяния, дождей).

Функция распределения концентраций железа описывается логнормальным законом (рис. 5б)

$$F(x) = \Phi(\alpha \ln x + \beta),$$

$$\alpha = 1.499, \beta = 2.883,$$

где  $x$  – концентрация железа (общего), мг/л.

#### Алюминий

Временной ряд изменений концентрации алюминия общего представлен на рис. 6а. Интервал изменения показателя 0.04–0.6 мг/л. Нижняя граница соответствует порогу обнаружения по принятой методике. Годовые максимумы концентрации алюминия попадают на половодья (табл. 1) за исключением 2008 г., когда годовой максимум был обусловлен интенсивным дождем в середине июля (то же наблюдалось и для железа). Можно отметить тенденцию к снижению уровня содержания алюминия в речной воде, который за 12 лет уменьшился в среднем с 1 мг/л до порога его обнаружения 0.05 мг/л. Основными источниками алюминия могут быть, прежде всего, болотные воды и закисленные почвенные воды, попадающие в реку с поверхностным стоком, а также производственные стоки, содержащие соединения алюминия. Выщелачиванию алюминия из почв способствуют кислотные дожди (вследствие растворения глины и алюмосиликатов).

Функция распределения концентраций алюминия в речной воде описывается логнормальным законом (рис. 6б)

$$F(x) = \Phi(\alpha \ln x + \beta),$$

$$\alpha = 1.269, \beta = 4.096,$$

где  $x$  – концентрация алюминия, мг/л.

### ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПРОГНОЗ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОБЫТИЙ

По известной функции распределения можно найти вероятности превышения заданных порогов. Если  $X$  – рассматриваемая случайная величина (один из показателей качества воды), а  $x$  – заданный порог, то вероятность его превышения равна

$$\begin{aligned} P\{X > x\} &= 1 - F(x) = \\ &= 1 - \Phi(\alpha \ln x + \beta) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha \ln x + \beta}{\sqrt{2}}\right), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\operatorname{erfc}$  – дополнительная функция ошибок (в случае рН в этой формуле вместо  $\ln x$  надо подставить рН). Наоборот, если задана вероятность превышения (обеспеченность)  $P\{X > x\} = q$ , то можно найти значение  $x_q$  (квантиль), при котором заданная обес-

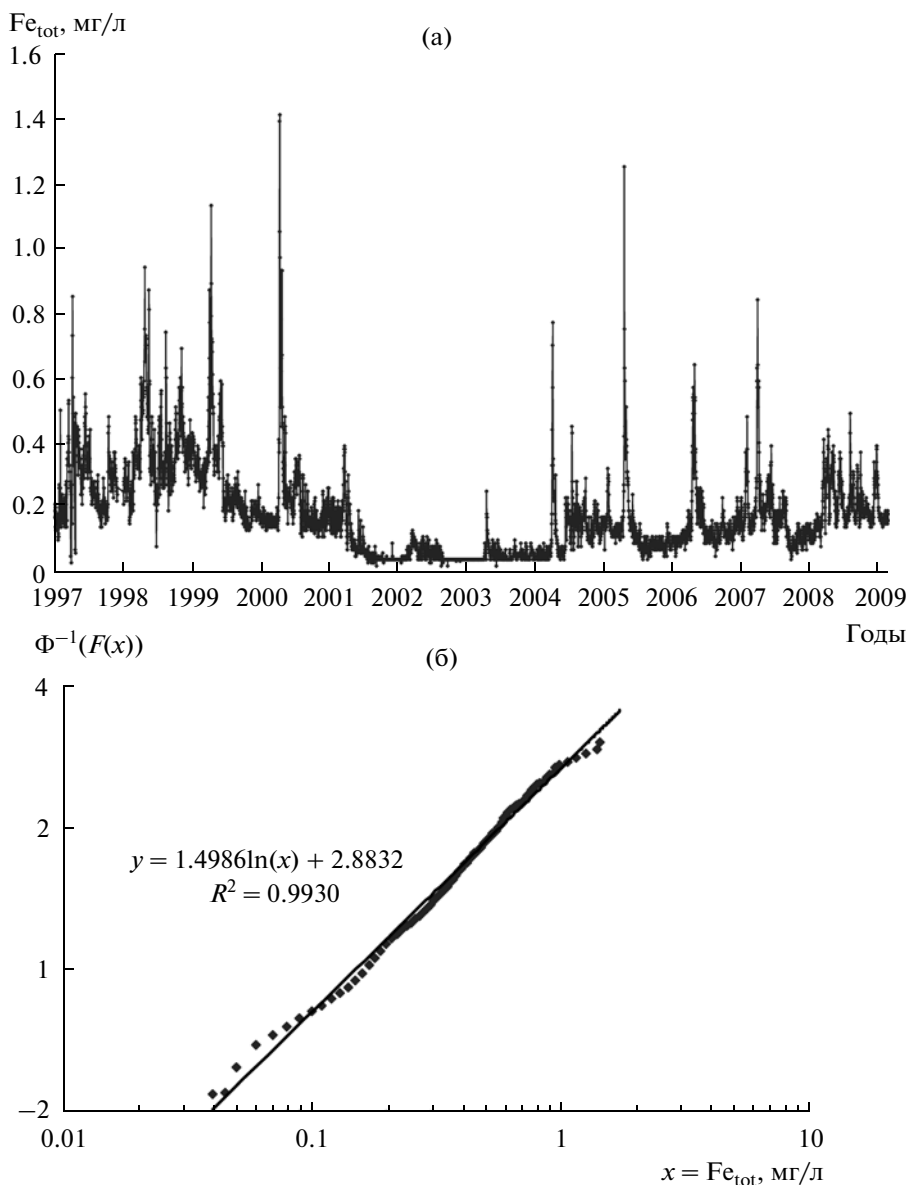


Рис. 5. Временной ряд содержания железа (а) и функция его распределения (б).

печенность достигается. Для этого надо использовать уравнение

$$\frac{1}{2} \operatorname{erfc}(z) = q,$$

где  $z = (\alpha \ln x + \beta) / \sqrt{2}$ , решение которого при разных значениях  $q$  представлено в табл. 2. Там же приведены соответствующие значения показателей качества воды  $x$ .

Табл. 2 строится следующим образом. Для каждого значения обеспеченности  $q$  находится значение переменной  $z$  как решение приведенного выше уравнения. По этому значению  $z$  находятся значения показателей  $x$  с использованием соотношения

$$x = \exp \frac{z\sqrt{2} - \beta}{\alpha}$$

со специфическими для каждого показателя значениями параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , полученными ранее из анализа эмпирической функции распределения. Эти значения показателей представлены в табл. 2. Они дают представление о том, до какой величины может дорасти рассматриваемый показатель при заданной обеспеченности.

Для некоторых показателей важна и нижняя их граница. Вероятность подпороговых значений  $x$  равна

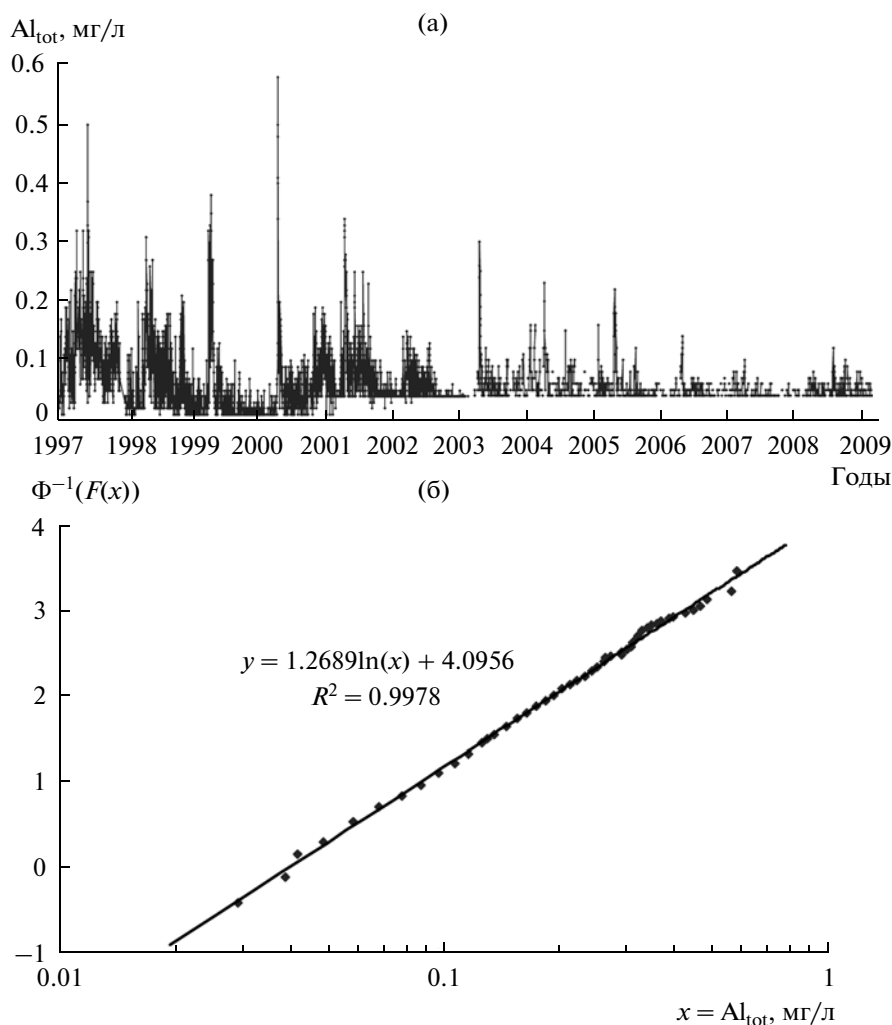


Рис. 6. Временной ряд содержания алюминия (а) и функция его распределения (б).

$$P\{X < x\} = F(x) = \Phi\left(\frac{\alpha \ln x + \beta}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{\alpha \ln x + \beta}{\sqrt{2}}\right).$$

Если задана эта вероятность  $P\{X < x\} = q$ , то соответствующие квантили находятся из уравнения

$$\frac{1}{2} \operatorname{erfc}(-z) = q.$$

Решения этого уравнения совпадают по абсолютной величине с теми, которые указаны в табл. 2 (колонка  $z$ ), но имеют отрицательные знаки.

Полученные распределения позволяют оценивать вероятности превышения установленных нормативов [12, 13]. Для источников водоснабжения допускается изменение pH в интервале 6–9. Вероятность превышения верхней границы интервала

Таблица 2. Значение аргумента  $z$  и показателей качества воды разного уровня обеспеченности  $q$

$q$	$z$	pH <sub>min</sub>	pH <sub>max</sub>	Alk <sub>min</sub>	Alk <sub>max</sub>	Cl <sub>min</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>max</sub> <sup>-</sup>	N–NH <sub>3</sub>	Fe <sub>tot</sub>	Al <sub>tot</sub>
10 <sup>-2</sup>	1.821	7.57	8.85	2.10	4.60	8.02	23.37	0.76	0.81	0.30
10 <sup>-3</sup>	2.327	7.44	9.12	1.67	4.94	6.19	26.25	1.31	1.31	0.53
10 <sup>-4</sup>	2.751	7.34	9.33	1.38	5.24	4.98	28.95	2.06	1.96	0.85
10 <sup>-5</sup>	3.123	7.25	9.53	1.17	5.52	4.12	31.53	3.06	2.78	1.29
10 <sup>-6</sup>	3.458	7.16	9.70	1.00	5.78	3.47	34.06	4.38	3.82	1.87

можно рассчитать на основе формулы (14) (с учетом замечания после нее); расчет дает  $P\{pH > 9\} = 1.47 \times 10^{-3}$ . Вероятность можно интерпретировать как отношение времени превышения порога к всему времени наблюдения. Если время наблюдения принять за один год, то найденная вероятность означает, что указанный порог будет нарушаться в среднем в течение  $1.47 \times 10^{-3} \times 365 = 0.54$  сут, что не представляет опасности с точки зрения использования водного объекта в качестве источника водоснабжения. В отношении нижней границы допустимого интервала рН расчеты показывают, что вероятность выхода за ее пределы ничтожно мала.

Для аммонийного азота установлено ограничение  $< 2.0$  мг/л. Аналогичные расчеты показывают, что вероятность превышения этого порога совершенно незначительна  $0.58 \times 10^{-4}$  и соответствует времени превышения 0.02 сут в году.

Для железа норматив  $< 0.3$  мг/л. Вероятность его превышения составляет 0.14, что соответствует  $0.14 \times 365 = 51$  сут в году. Это серьезное нарушение норматива, которое заставляет искать причины явления и разрабатывать мероприятия по устранению источников повышенного поступления железа. Следует отметить, что в ряде случаев допускается повышенный норматив по железу  $< 1.0$  мг/л, который вводится постановлением главного санитарно-эпидемиологического пункта в зависимости от санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки. Вероятность превышения этого более высокого порога составляет  $1.97 \times 10^{-3}$ , или 0.72 сут в году, что уже менее значимо, чем при более жестком нормативе.

Для алюминия действует ограничение  $< 0.5$  мг/л. Вероятность превышения составляет  $0.65 \times 10^{-3}$ . Норматив будет нарушаться в среднем в течение 0.24 сут в году, что не представляет угрозы для системы водоснабжения.

В отношении хлоридов нормативное ограничение столь велико ( $< 350$  мг/л), что его превышение в рассматриваемом водном объекте практически невозможно.

Что касается щелочности, то для нее ограничения не установлены. Однако этот показатель важен для коагуляционной обработки воды на станциях водоподготовки. Коагуляция требует определенного щелочного резерва природной воды, который способствует образованию крупных флоккул, эффективно осаждающихся в отстойниках. Природная щелочность воды большинства рек обычно достаточна для обеспечения коагуляции даже высокими дозами сульфата алюминия. Однако поступление в реку болотных вод уменьшает щелочность. Она снижается также при снеготаянии, так как талые воды содержат мало карбонатов и гидрокарбонатов.

Поскольку формирование того или иного показателя – случайный процесс, существует вероятность того, что установленный нормативный предел будет нарушен в течение некоторого времени. В связи с этим надо нормировать не только предельное значение показателя, но и вероятность его превышения (обеспеченность)  $q$ .

Продемонстрируем, как это должно осуществляться, на примере железа в том случае, когда действует нормативный предел 1 мг/л. Положим, что по санитарным (или экологическим) соображениям установлена допустимая суммарная длительность превышения этого предела, например в течение 5 сут за 10 лет наблюдения, т.е. фактически задана обеспеченность данного нормативного предела  $q = 5 / (10 \times 365) = 1.4 \times 10^{-3}$ . Проведенные выше расчеты по формуле (14) показали, что превышение предела в 1 мг/л для данного водного объекта происходит с более высокой вероятностью  $1.97 \times 10^{-3}$ , что дает суммарную длительность нарушения норматива 7.2 сут за 10 лет, превышающую установленные 5 сут. Отсюда должен следовать вывод о том, что для снижения длительности превышения нормативного предела необходимо провести мероприятия по уменьшению поступления железа в водный объект.

В настоящее время обеспеченность (вероятность превышения) допустимых пределов для показателей качества воды не нормируется, однако логика поведения случайных величин убедительно показывает, что это необходимо делать, так как никакой установленный предел не может соблюдаться со 100%-ной вероятностью. Обеспеченность нашла широкое применение в практике гидрологического нормирования [2], однако пока не применяется для показателей качества воды. Идея внедрения обеспеченности в практику гидрохимического нормирования принадлежит И.О. Сарманову (Институт водных проблем РАН) и настойчиво им пропагандируется. Полученные выше теоретические результаты можно рассматривать как поддержку использования нормирования в гидрохимических задачах.

## ВЫВОДЫ

Теоретически показано, что флуктуации концентрации вещества в речной воде, связанные с хаотичностью поступления воды и вещества в реку, приводят к статистическим распределениям концентрации вещества, подчиняющимся логнормальному закону. Анализ временных рядов для шести показателей солевого состава речной воды (р. Москва, пос. Раздоры) подтвердил теоретические выводы и позволил определить параметры их распределений. В ряде случаев (для показателей рН, щелочности и хлоридов) обнаружено расщепление распределения концентраций на две логнормальные ветви, отвечающих разным условиям формирова-

ния стока воды и вещества. Полученные статистические распределения использованы для нахождения вероятностей выхода показателей за нормативные пределы. Обосновывается необходимость введения обеспеченности (вероятности превышения) в практику нормирования показателей качества воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астраханцев Г.П., Менишуткин В.В., Петрова Н.А., Руховец Л.А. Моделирование экосистем больших стратифицированных озер. СПб.: Наука, 2003. 363 с.
2. Болгов М.В., Сарманов И.О., Сарманов О.В. Марковские процессы в гидрологии. М.: ИВП РАН, 2009. 211 с.
3. Долгоносков Б.М. Нелинейная динамика экологических и гидрологических процессов. М.: Либроком/URSS, 2009. 440 с.
4. Долгоносков Б.М., Власов Д.Ю., Дятлов Д.В. и др. Статистические характеристики изменчивости качества воды, поступающей на водопроводную станцию // Инженерная экология. 2004. № 3. С. 2–20.
5. Долгоносков Б.М., Корчагин К.А., Мессинева Е.М. Статистические распределения численности фитопланктона в речной воде // Вод. ресурсы. 2010. Т. 37. № 2. С. 218–224.
6. Долгоносков Б.М., Храменков С.В., Власов Д.Ю. и др. Прогноз показателей качества воды на входе водопроводной станции // Водоснабжение и сан. техника. 2004. № 11. С. 15–20.
7. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика: Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
8. Леонов А.В., Сапожников В.В. Биогидрохимическая модель трансформации органических веществ и ее применение для расчета первичной продукции в Охотском море // Комплексные исследования Охотского моря. М.: ВНИРО, 1997. С. 143–166.
9. Леонов А.В., Сухорук В.И., Баркова М.В. Математическое моделирование трансформации и рециклинга биогенных веществ в субтропической прибрежной морской экосистеме // Океанология. 2008. Т. 48. № 4. С. 537–552.
10. Менишуткин В.В. Имитационное моделирование водных экологических систем. СПб.: Наука, 1993. 160 с.
11. Руховец Л.А., Астраханцев Г.П., Менишуткин В.В., Петрова Н.А. Комплекс моделей экосистемы Ладожского озера // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2003. Т. 10. № 1. С. 39–62.
12. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. М.: Минздрав СССР, 1988. [http://lawrussia.ru/big-texts/law\\_1966/index.htm](http://lawrussia.ru/big-texts/law_1966/index.htm)
13. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Госкомсанэпиднадзор РФ, 1996. <http://law7.ru/legal2/se3/pravo3260/index.htm>
14. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы. М.: Мир, 1987. 400 с.
15. Brown C.L., Barnwell T.O. Jr. The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS documentation and user manual. EPA/600/3-85/040. Athens, Georgia, U.S.: Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, 1987. 455 p.
16. Rinaldo A., Banavar J.R., Maritan A. Trees, networks, and hydrology // Water Resour. Res. 2006. V. 42. W06D07, doi:10.1029/2005WR004108.
17. Rinaldo A., Rodriguez-Iturbe I., Rigon R. et al. Self-organized fractal river networks // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1222–1226.
18. River and Stream Water Quality Model (QUAL2K). U.S. Environmental Protection Agency, 2009. <http://www.epa.gov/athens/wwqtsc/html/qual2k.html>