

ОЦЕНКА СЕЗОННЫХ КОЛЕБАНИЙ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВОДЫ «БЕРЕЗОВСКАЯ» САНАТОРИЯ «БЕРМИНВОДЫ»

В. М. Лобойченко

Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков
ул. Чернишевская, 94б г. Харьков, 61023, Украина. E-mail: loboichenko@nuczu.edu.ua, vloboichm@gmail.com.

А. Е. Васюков

Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Калуга
ул. Баженова, 2, г. Калуга, 248000, РФ. E-mail: alex.vasyukov@gmail.com

В работе отмечается необходимость исследований возможных колебаний минерального состава подземных вод. Обсуждается возможность сезонных колебаний минерального состава воды «Березовская» из санатория «Берминводы» как составляющих экологической безопасности. Проанализированы поквартальные данные о химическом составе подземной воды «Березовская» за 9 лет. Исследуемыми параметрами выступали содержание $\sum(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , \sum ионов. Для статистической обработки данных, в частности, исследования массива содержаний макроэлементов в воде «Березовская» на наличие промахов, использовали Q-критерий и критерий Граббса. Показана неоднозначность наличия колебаний концентраций показателей качества воды вследствие сезонных изменений. Для подтверждения или опровержения данного явления следует использовать методики с более высокой точностью определения. Проведена идентификация воды «Березовская» за период 2012–2015 г.г. с использованием параметра электропроводности и коэффициента идентификации K_{Id} . С их помощью подтверждена стабильность химического состава минеральной воды «Березовская» и постоянство соотношения главных ионов, являющихся основными составляющими минерализации природной воды.

Ключевые слова: сезонные колебания, минеральный состав, электропроводность, коэффициент идентификации, метод идентификации

ОЦІНКА СЕЗОННИХ КОЛИВАНЬ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ВОДИ «БЕРЕЗОВСЬКА» САНАТОРІЮ «БЕРМІНВОДИ»

В. М. Лобойченко

Національний університет цивільного захисту України, м. Харків
вул. Чернишевська, 94б м Харків, 61023, Україна. E-mail: loboichenko@nuczu.edu.ua, vloboichm@gmail.com.

О. Е. Васюков

Калужка філія МДТУ ім. М.Е. Баумана
вул. Баженова, 2, м. Калуга, 248000, РФ. E-mail: alex.vasyukov@gmail.com

У роботі наголошується на необхідності досліджень можливих коливань мінерального складу підземних вод. Обговорюється можливість сезонних коливань мінерального складу води «Березовська» з санаторію «Бермінводи» як складових екологічної безпеки. Проаналізовано поквартальні дані про хімічний склад підземної води «Березовська» за 9 років. Досліджуваними параметрами виступали вміст $\sum(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , \sum йонів. Для статистичної обробки даних, зокрема, дослідження масиву вмісту макроелементів у воді «Березовська» на наявність промахів, використовували Q-критерій і критерій Граббса. Показана неоднозначність наявності коливань концентрацій показників якості води внаслідок сезонних змін. Для підтвердження або спростування цього явища слід використовувати методики з більш високою точністю визначення. Проведено ідентифікацію води «Березовська» за період 2012–2015 рр. з використанням параметра електропровідності і коефіцієнта ідентифікації K_{Id} . З їх допомогою підтверджена стабільність хімічного складу мінеральної води «Березовська» і сталість співвідношення головних іонів, які є основними складовими мінералізації природної води.

Ключові слова: сезонні коливання, мінеральний склад, електропровідність, коефіцієнт ідентифікації, метод ідентифікації

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Гарантированное постоянство химического состава минеральных питьевых вод дает возможность производителю осуществлять простой контроль за ее качеством, например по электропроводности или по жесткости, тем самым влияя на вероятность фальсификации выпускаемой продукции. Изменение состава природной минеральной воды может повлечь, в свою очередь, ухудшение состояния экологической безопасности региона и, как следствие, здоровья человека. Стабильный химический состав минеральных вод характерен

для вод, которые залегают на большой глубине и добываются с помощью пробуренных скважин. Колебания минерального состава подземных вод практически не обговариваются, поскольку изменения химического состава этих вод обусловлено, главным образом, водообменом и глубиной залегания [1, 2].

Вопрос сезонных колебаний не изучен для многих естественный родников, на качество воды в которых может оказывать влияние особенности водосборной площади, так и уровень залегания поверхностных подземных вод. Например, в

Оцінка та прогнозування техногенного впливу на довкілля

подземной воде источника в Саржином Яру общая минерализация воды находилась в исследованный период в пределах 900 - 1000 мг/л, в то время как концентрация нитратов колебалась от 1 мг/л до 18 мг/л в зависимости от времени года [3]. К числу неисследованных относятся и естественный родник лечебной минеральной воды «Березовская».

Во многих случаях для установления гарантированного (истинного) значения содержания определенного компонента в исследуемом объекте, для которого характерно относительное постоянство химического состава, используются результаты межлабораторных испытаний. Еще одним вариантом получения действительных значений является использование результатов, полученных в одной лаборатории разными исполнителями в разное время. В наших исследованиях используется массив данных о качестве 22 проб минеральной воды, отобранной в разные периоды года и полученных в условиях одной лаборатории. Это дает возможность оценить реальное значение погрешности химического рутинного анализа основных компонентов питьевых вод и сравнить их с нормативными [4].

Для оценки качества природной питьевой воды используется большое количество параметров [5]. Определение данных показателей возможно с помощью разных методик, но во всех случаях единым остается требование использования методик с подтвержденными метрологическими характеристиками, удовлетворяющими целям и задачам исследования [6, 7].

Цель работы – изучение сезонных колебаний состава природной минеральной воды «Березовская» из бювета санатория «Берминводы» как составляющих экологической безопасности.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Для получения результатов использовались стандартизованные или аттестованные в сфере государственного метрологического надзора методики, при определении сульфатов в исследовательских целях применяли РД 52.24.53-88 [8] и МВВ 081/12-0294-06 [9].

Изучалось качество минеральной воды, пробы которой отбирали с 1999 по 2007 г.г.⁽¹⁾. Результаты химического состава воды в виде средних арифметических двух параллельных измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Макроэлементный состав воды из бювета, мг/л (n = 22)

Дата отбора проб	$\Sigma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Σ ионов
02.03.1999	39.7	19.0	94.0	11.0	40.0	488.0	602.0
16.06.1999	38.8	21.0	96.0	13.0	10.0	450.0	620.0
13.07.1999	39.2	18.0	86.0	18.0	58.0	415.0	634.0
22.12.1999	39.6	24.0	93.0	9.0	86.0	470.0	722.0
14.08.200	31.0	17.0	104.0	10.5	10.0	445.0	618.0
20.06.2001	56.0	19.0	92.0	10.0	29.0	464.0	670.0
24.10.2001	40.0	21.5	91.0	13.4	19.5	439.0	624.0
30.01.2002	34.0	25.0	95.0	15.0	10.0	464.0	643.0
04.06.2002	54.0	18.0	101.0	16.0	10.0	488.0	687.0
05.11.2002	38.0	27.0	105.0	16.0	39.0	476.0	701.0
19.05.2004	49.1	16.5	110.0	12.0	39.0	470.0	696.6
19.10.2004	53.0	23.0	97.0	14.0	42.0	464.0	785.0
24.05.2005	44.0	39.0	82.0	9.0	56.0	482.0	712.0
12.10.2005	28.3	23.0	94.0	11.0	10.0	464.0	630.3
11.05.2006	39.0	21.0	92.0	9.0	39.0	457.0	657.0
20.06.2006	34.6	24.0	93.0	12.0	47.0	464.0	674.6
26.09.2006	48.5	24.0	93.0	10.5	49.5	451.0	676.5
12.12.2006	31.2	35.0	114.0	11.0	45.0	457.0	693.2
13.03.2007	42.0	30.0	104.0	10.5	40.0	476.0	702.5
06.06.2007	55.0	8.5	104.0	10.5	45.0	464.0	687.0
27.09.2007	34.4	17.0	103.0	7.0	48.0	445.0	654.4
25.12.2007	42.0	26.5	97.0	11.0	67.0	476.0	719.5
\bar{c}	41.4	22.6	97.3	11.8	38.1	462.2	673.2
c_{\max}	56.0	39.0	114.0	18.0	86.0	488.0	785.0
c_{\min}	28.3	8.5	82.0	7.0	10.0	415.0	602.0
S	8.1	6.5	7.6	2.7	20.3	17.1	43.5
Sr, %	19.6	28.9	7.8	22.8	53.2	3.7	6.5

⁽¹⁾ Использовались данные лаборатории УкрНИИЭП (г. Харьков), аттестованной в сфере государственного метрологического надзора.

Оцінка та прогнозування техногенного впливу на довкілля

Из таблицы видно, что разброс данных весьма значителен и для некоторых показателей составляет 30–40 %. Это позволяет предположить наличие сезонных колебаний состава воды «Березовская» санатория «Берминводы». В течение года по каждому показателю брались 4 реперные точки: зима, весна, лето, осень. По каждой из этих точек проверили наличие грубых промахов с использованием Q-критерия. В расчетах использовали стандартные статистические подходы обработки результатов химического анализа.

При различных значениях доверительной вероятности P (0.99; 0.95; 0.90) обнаружено превышение $Q_{\text{практик}}$ над $Q_{\text{теор}}$ для ряда показателей (Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^-). Поскольку рекомендуется [10] сравнивать Q при P = 0.90, то исключили промахи и проводили дальнейшие исследования при данной доверительной вероятности.

Усредненные значения по каждому показателю представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2 и рис. 1 содержание каждого из макроэлементов в воде «Березовская» имеет свою зависимость от сезона, не коррелирующую явным образом с концентрациями других ионов.

Преобладающая концентрация гидрокарбонатов определяет изменение суммарной концентрации ионов с экстремумами «летом» и «зимой». Т.е. явных зависимостей колебаний состава воды от сезона не наблюдается.

Далее рассмотрены соотношения ионов между собой в зависимости от сезона. Для удобства обработки результатов данные пересчитаны в моль-экв/л. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Усредненный макроэлементный состав воды из бювета «Березовская» по сезонам (мг/л)

Показатель качества воды	Название сезона			
	Зима, n = 4, P=0,90	Весна, n = 5, P=0,90	Лето, n = 7, P=0,90	Осень, n = 6, P=0,90
$\sum (Na^+ + K^+)$	37 ± 6	43 ± 4	44 ± 8	41 ± 8
Mg^{2+}	28 ± 6	25 ± 9	18 ± 4	23 ± 3
Ca^{2+}	100 ± 11	96 ± 10	97 ± 5	97 ± 5
Cl^-	$10 \pm 2^*$	10 ± 1	13 ± 2	12 ± 3
SO_4^{2-}	52 ± 38	43 ± 7	38 ± 14	35 ± 13
HCO_3^-	467 ± 10	475 ± 11	456 ± 17	457 ± 11
\sum ионов	694 ± 43	674 ± 43	656 ± 23	$657 \pm 31^{**}$

* n = 3
** n = 5

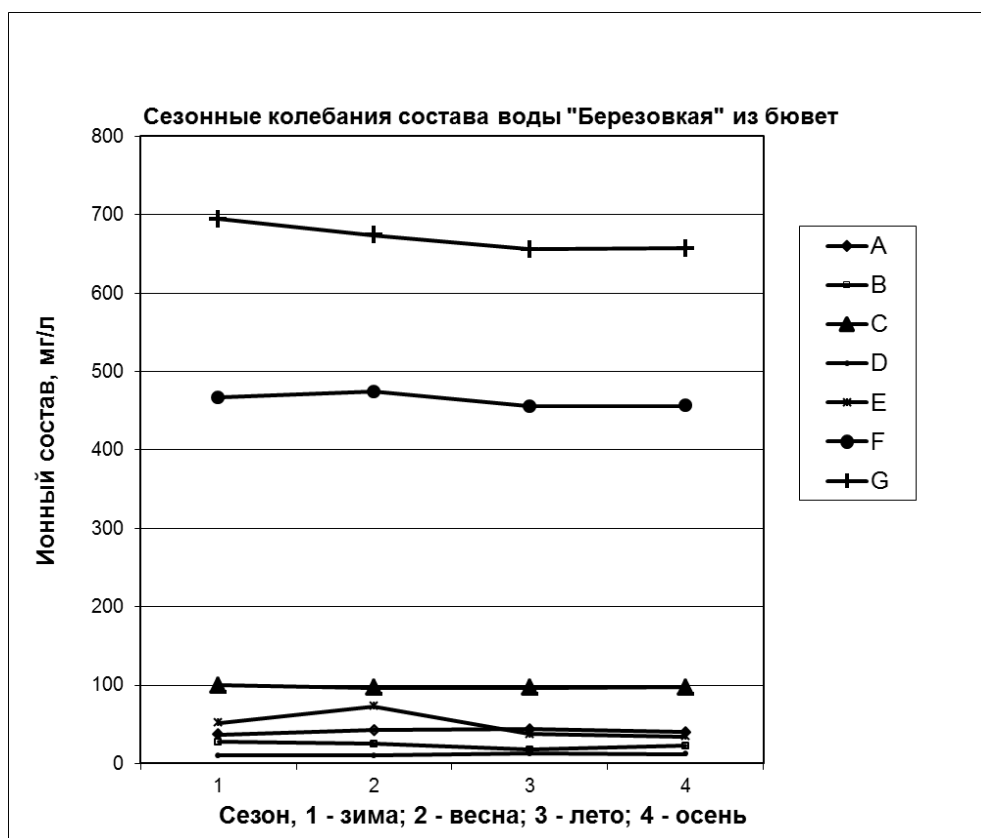


Рисунок 1 – Сезонные колебания состава воды «Березовская» из бювета: А – $\sum (Na^+ + K^+)$; В – Mg^{2+} ; С – Ca^{2+} ; D – Cl^- ; E – SO_4^{2-} ; F – HCO_3^- ; G – \sum ионов

Оцінка та прогнозування техногенного впливу на довкілля

Таблица 3 – Усредненный макроэлементный состав воды из бювета «Березовская» по сезонам (ммоль-экв/л)

Показатель качества воды	Название сезона			
	Зима, n = 4, P = 0.90	Весна, n = 5, P = 0.90	Лето, n = 7, P = 0.90	Осень, n = 6, P = 0.90
$\sum (Na^+ + K^+)$	0.59	0.69	0.71	0.65
Mg^{2+}	2.30	2.09	1.49	1.88
Ca^{2+}	4.99	4.82	4.83	4.86
Cl ⁻	0.29*	0.29	0.36	0.34
SO_4^{2-}	1.08	0.89	0.79	0.72
HCO_3^-	7.65	7.78	7.47	7.48

* n = 3

Исходя из данных табл. 3, соотношения эквивалентных содержаний ионов (в ммоль/л), представленные в виде отношений содержания показателя качества воды к наименьшему

содержанию показателя качества воды (Cl⁻) будут выглядеть следующим образом (табл. 4):

Таблица 4 – Соотношения эквивалентных содержаний ионов (в ммоль/л) в зависимости от сезона

Показатель качества воды	Название сезона			
	Зима	Весна	Лето	Осень
$\sum (Na^+ + K^+)$	2.04	2.38	1.98	1.92
Mg^{2+}	7.93	7.21	4.14	5.54
Ca^{2+}	17.21	16.62	13.42	14.29
Cl ⁻	1.00	1.00	1.01	0.99
SO_4^{2-}	3.74	5.23	2.19	2.13
HCO_3^-	26.39	26.83	7.47	22.01

При округлении получим сезонные «формулы» воды «Березовская» из бювета, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Округленные соотношения эквивалентных содержаний ионов в зависимости от сезона

Показатель качества воды	Соотношение ионов	Название сезона
$Cl^- : SO_4^{2-} : \sum (Na^+ + K^+) : Mg^{2+} : Ca^{2+} : HCO_3^-$	1:4:2:8:17:26	Зима
	1:5:2:7:17:27	Весна
	1:2:2:4:13:22	Лето
	1:2:2:6:12:22	Осень

Исходя из данных таблицы 5, можно сказать, что концентрации сульфатов, гидрокарбонатов, магния и кальция уменьшается летом и осенью. Однако при этом следует учесть, что точность определения сульфатов очень низкая, качество химического анализа (турбидиметрия) не удовлетворяет требованиям ДСТУ [4] по погрешности определения сульфатов (см. табл. 6). Также не соответствуют требованиям [4] данные по хлоридам, магнию, суммарному содержанию калия и натрия.

Как возможную причину не выявления колебаний состава воды «Березовская» можно предположить недостаточную точность определения компонентов. Для снижения погрешности результата определения в выборке

(табл. 1) исключили максимальные и минимальные концентрации ионов [11]. Усредненные значения концентраций исследованных компонентов представлены в таблице 6.

Наибольшее изменение S_r по сравнению с данными табл. 1 наблюдается для ионов магния ($\Delta S_r = 7.8 \%$), хлоридов ($\Delta S_r = 4.2 \%$) и сульфатов ($\Delta S_r = 27.8 \%$), а наименьшие – для гидрокарбонатов ($\Delta S_r = 0.9 \%$) и кальция ($\Delta S_r = 1.5 \%$). Можно предположить сезонную стабильность состава воды в отношении ионов кальция, натрия, калия и гидрокарбонатов. Однако при таком подходе все равно наблюдается превышение расчетного значения S_r по сравнению с регламентируемым нормативом качества δ_n для сульфатов, хлоридов и ионов магния.

Таблица 6 – Макроэлементный состав воды из бювета (n = 16–20)

Характеристика	$\sum (Na^+ + K^+)$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl ⁻	SO_4^{2-}	HCO_3^-
\hat{c} , мг/л	41.4	22.5	96.8	11.7	43.9	463.3
\hat{C} , моль-экв/л	0.67	1.87	4.84	0.33	0.92	7.60
S_r , %	17.5	21.1	6.3	18.6	25.4	2.8
ΔS_r , %	2.1	7.8	1.5	4.2	27.8	0.9
$\pm \delta_n^*$, %	-	15	15	15	10	15

* δ_n – нормы погрешности измерений концентраций химических веществ согласно ДСТУ ГОСТ 27384:2005. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств (ГОСТ 27384-2002. IDT).

Дополнительно провели оценку исходной выборки (табл. 1) на выбросы по каждому иону с использованием критерия Граббса [12]. При этом предполагая, что все определенные значения концентрации для каждого компонента достаточно

разнесены во времени, чтобы принять их как результаты, полученные в разных лабораториях. Результаты обработки таких выборок представлены в табл. 7. Сравнив расчетные и табличные значения G, видим, что квазивыброс, т.е. расчетное значение

Оцінка та прогнозування техногенного впливу на довкілля

критерия Граббса, которое больше 5 %-ного критического значения и меньше (или равно) 1 %-ного критического значения табличных критериев Граббса, наблюдается только для минимального значения гидрокарбонатов ($G_{\min} = 2,766$), тогда как остальные результаты определения являются частью выборки и не могут быть отброшены.

Проанализировав возможные технические ошибки, приведшие к возникновению данного квазивыброса (некорректность выполнения измерения, ошибка расчетах, описка и т.п.) выяснено, что все этапы анализа и оформления

результатов выполнены правильно. Согласно [12, п. 7.3.2] минимальное значение концентрации гидрокарбонатов оставляем в выборке как корректную позицию.

Для сокращения времени исследования сезонных колебаний и подтверждения стабильности состава далее использовали параметр электропроводности и коэффициент идентификации K_{id} , где K_{id} рассчитывают как наклон функциональной зависимости обратной электропроводности от степени разведения [13, 14].

Таблица 7 – Проверка данных на выброс по критерию Граббса (n = 22)

Характеристика	$\Sigma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Σ ионов
\hat{c} , мг/л	41.4	22.6	97.3	11.8	38.1	462.2	673.2
S , мг/л	8.1	6.5	7.6	2.7	20.3	17.1	43.5
G_{\max}	1.798	2.510	2.192	2.308	2.358	1.509	2.569
G_{\min}	1.620	2.156	2.002	1.781	1.386	<u>2.766</u>	1.635
$G_{\text{крит}}$ свыше 1 %							3.060
$G_{\text{крит}}$ свыше 5 %							2.758

Пробы воды отбирали согласно графика в период с 08.11.12 года по 17.04.2015 года. Определяли исходную электропроводность воды отобранных проб и также контролировали электропроводность водных растворов при их разведении в два раза [14]. Проводилось исследование растворов от 1 до 6 раз, что дало возможность получить усредненные значения исходной электропроводности воды и данные для расчета коэффициента идентификации. В табл. 8 представлено среднее значение электропроводности исследуемой минеральной воды «Берминводы» и уравнение зависимости обратной электропроводности от степени разведения. Средняя электропроводность воды за все время исследований составила 660.0 мкСм/см при стандартном отклонении 0.3%. Средние значения коэффициента идентификации за все время проведения исследований составили 1.48 при стандартном отклонении 5.0 %. Как видно из табл. 8, изменения электропроводности исследуемой воды и коэффициента идентификации близки к линейным, что говорит о стабильности химического состава минеральной воды «Березовская» в период исследования с 2012 по 2015 годы.

Таким образом, с помощью метода идентификации химического состава минеральных вод с использованием прямой кондуктометрии проведено исследование химического состава минеральной воды «Березовская» в течение 2012 – 2015 годов. Постоянное значение электропроводности исследованных проб минеральной воды и постоянное значение коэффициента идентификации говорит о стабильности химического состава минеральной воды и о постоянстве соотношения главных ионов,

являющихся основными составляющими минерализации природной воды.

ВЫВОДЫ.

1. На основании анализа данных о содержании макрокомпонентов в минеральной воде «Березовская» из бювета невозможно однозначно утверждать о наличии сезонных колебаний концентраций показателей качества воды. Т.к., например, средняя концентрация гидрокарбонатов за весь период исследований составляет 462.2 мг/л при $S = 17.1$ мг/л, что может говорить о стабильности минерального состава воды. С другой стороны, за этот же период исследований средняя концентрация сульфатов составила 38.1 мг/л при $S = 20.3$ мг/л, что позволяет сказать о противоположном, о нестабильности состава воды.

2. Исключение максимальных и минимальных концентраций из массива данных позволяет уменьшить значение стандартного отклонения в наибольшей степени для сульфатов, хлоридов и ионов магния, но полученная величина относительного стандартного отклонения составляет 18 – 25 %, что приблизительно в 1,5 раза превышает норму погрешности определения этих компонентов в воде согласно ДСТУ ГОСТ 27384:2005. Это указывает на то, что в этом диапазоне концентраций реальные погрешности измерений выше нормируемых или что существуют сезонные колебания концентраций макрокомпонентов в исследуемой воде. Для доказательства последнего требуются методики с большей точностью.

3. Использование параметра электропроводности и коэффициента идентификации позволяет подтвердить стабильность состава минеральной воды «Березовская» санатория «Берминводы».

4. Предложенный способ идентификации дает возможность сократить время исследований и их

Оцінка та прогнозування техногенного впливу на довкілля

стоимость, что позволяет использовать его для подтверждения стабильности состава исследуемых

вод или наличия колебаний их минерального состава.

Таблица 8 – Средняя электропроводность минеральной воды санатория «Берминводы» и уравнение зависимости обратной электропроводности от степени разведения

№ пп	Дата отбора и анализа	Уравнение зависимости обратной электропроводности от степени разведения	R ²	Средняя электропроводность, мкСм/см	Количество параллельных измерений
1	08.11.2012	$y = 1,294 x + 0,165$	0,9789	662	1
2	19.11.2012	$y = 1,365 x + 0,219$	0,9998	655	6
3	20.12.2012	$y = 1,484 x + 0,229$	0,9922	663	1
4	13.02.2013	$y = 1,561 x + 0,259$	0,9958	660	3
5	10.04.2014	$y = 1,381 x + 0,236$	0,9975	659	3
6	13.05.2014	$y = 1,414 x + 0,249$	0,9962	661	3
7	16.06.2014	$y = 1,477 x + 0,235$	0,9940	660	6
8	27.06.2014	$y = 1,514 x + 0,251$	0,9959	660	6
9	15.09.2014	$y = 1,455 x + 0,241$	0,9959	660	3
10	13.11.2014	$y = 1,473 x + 0,242$	0,9957	660	3
11	18.11.2014	$y = 1,483 x + 0,244$	0,9957	660	3
12	17.04.2015	$y = 1,473 x + 0,242$	0,9957	660	3

ЛИТЕРАТУРА

1. Посохов Е.В. Формирование химического состава подземных вод: основные факторы. Изд. 2-е, доп. и перераб. / Посохов Е.В. – М., 1969. – с. 334.

2. Абдрахманов Р.Ф. Геохимия и формирование подземных вод Южного Урала / Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г.– Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. – 420 с.

3. Караянис М.И. Химический состав поверхностных и подземных источников питьевого водоснабжения Харьковского региона / М.И. Караянис, А.Б. Бланк, А.Е. Васюков и др. // Химия и технология воды. – т. 24, № 1, 2002. – С. 43–52.

4. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств (ГОСТ 27384-2002. ИДТ): ДСТУ ГОСТ 27384:2005. – [Срок действия с 01-04-2006] – К.: Госпотребстандарт Украины, 2006. – 14 с.

5. ДСанПіН 2.2.4-171-10. «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12 травня 2010 року № 400.

6. Закон України «Про метрологію та метрологічну діяльність». Київ. Затверджено Кабінетом Міністрів України 11 лютого 1998., №113/98-ВР.

7. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения: ГОСТ 8.010-99. – [Срок действия с 01-06-2001]. – К.: Госстандарт Украины, 2002. – 23 с.

8. РД 52.24.53-88 Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации

сульфатов в пробах природных вод титриметрическим методом с солью свинца. Харьков: ВНИИВО. – 1988. – 12 с.

9. МВВ 081/12-0294-06 Грунти. Методика виконання вимірювань масової частки сульфатфв турбідиметричним методом. Харків: УкрНДІЕП. – 2006. – 18 с.

10. А.В. Гармаш. Введение в хемометрику и химическую метрологию. Курс лекций/ А.В. Гармаш. – Электронный ресурс – Режим доступа. – <http://chemstat.com.ru/node/9>.

11. Третьяк Л.Н. Обработка результатов наблюдений: Учебное пособие. / Третьяк Л.Н. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 171 с.

12. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения (ГОСТ ИСО 5725-2-2003, ИДТ): ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005 – [Срок действия с 01-07-2006]. – К.: Госпотребстандарт Украины, 2006. – 59 с.

13. Vasyukov, V. Loboichenko and S. Bushtec. Identification of bottled natural waters by using direct conductivity .Ecology, Environment and Conservation. Vol. 22 (3). 2016. P. 1171–1176.

14. Пат. 89251 Україна. МПК (2014.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00. Спосіб ідентифікації водного розчину / О.С. Васюков, В.М. Лобойченко, А.І. Лозовий, С.В. Белан, А.А. Карлюк; заявник та патентовласник Національний університет цивільного захисту України. – № у 201313968; заявл. 02.12.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

ASSESSMENT OF SEASONAL FLUCTUATIONS IN MINERAL COMPOSITION OF WATER
“BEREZOVSKAYA” FROM SANATORIUM “BERMINVODY”

V. Loboichenko

National University of Civil Protection of Ukraine,
vul. Chernishevskaya, 94, Kharkiv, 61023, Ukraine. E-mail: loboichenko@nuczu.edu.ua, vloboichm@gmail.com.

A. Vasyukov

Kaluga branch of the Bauman MSTU
vul. Baghenova, 2, Kaluga, 248000, Russian Federation. E-mail: alex.vasyukov@gmail.com

Purpose. Study of seasonal fluctuations in the composition of natural mineral water "Berezovskaya" from the pump room of the sanatorium "Berminvody" as components of ecological safety. **Methodology.** The use of a mathematical tools for statistical data processing, in particular, the study of an array of macroelement content data in water "Berezovskaya" for the presence of blunders with the help of the Q-criterion and the Grubbs criterion. Also it was carried out the identification of water "Berezovskaya" for the period 2012-2015 using the conductivity parameter and the identification coefficient K_{Id} . **Results.** The performed study showed the ambiguity of the presence of fluctuations in the concentrations of water quality parameters due to seasonal changes. We can assume the seasonal stability of the water composition with respect to the ions of calcium, sodium, potassium and hydrogen carbonates. However, when investigating a sample for a gross blunder using the Q-criterion, the calculated \underline{S}_r value is exceeded in comparison with the regulated quality norm δ_n for sulphates, chlorides and magnesium ions. Additional sampling studies using the Grubbs criterion confirmed that all stages of analysis and formalization of the results were performed correctly. It is suggested to use techniques with higher accuracy of the determination to confirm or refute this phenomenon. Seasonal fluctuations were studied using the electrical conductivity parameter and the identification coefficient K_{Id} . **Originality.** For the first time the possibility of seasonal fluctuations of therapeutic mineral water "Berezovskaya" of the sanatorium "Berminvody" was studied. To reduce the time of study of seasonal fluctuations and confirm the stability of the composition, it was suggested to use the conductivity parameter and the identification coefficient K_{Id} . **Practical value.** The stability of the mineral composition of water "Berezovskaya" was confirmed through the method of identification based on the using of the conductivity parameter and the identification coefficient K_{Id} . *References 14, tables 8, figures 1.*

Key words: seasonal fluctuations, mineral composition, electrical conductivity, identification coefficient, method of identification

REFERENCES

1. Posokhov, E.V. (1969), *Formirovanie khimicheskogo sostava podzemnykh vod: osnovnye faktory*. [Formation of the chemical composition of groundwater: the main factors.], Moscow, Russia.
2. Abdrakhmanov, R.F. (2010), *Geokhimiya i formirovanie podzemnykh vod Juzhnogo Urala*. [Geochemistry and formation of groundwater in the Southern Urals]. Ufa, Russia.
3. Karayanis, M.I., Blank, A.B., Vasyukov, A.E. and others. (2002), "Chemical composition of surface and underground sources of drinking water supply in the Kharkov region". *Journal of Water Chemistry and Technology*. vol. 24, no. 1. pp. 43-52.
4. GOST 27384-2002. IDT: DSTU GOST 27384:2005. *Voda. Normy pogreshnosti izmerenij pokazatelej sostava i svojstv*, 2006.
5. DSanPiN 2.2.4-171-10. *Gigienichni vimogi do vodi pitnoi, priznachenoj dlja spozhivannja ljudinoju*, 2010.
6. Zakon Ukraini. №113/98-VR. *Pro metrologiju ta metrologichnu dijalnost'*. Kiiiv, 1998.
7. GOST 8.010-99. *Gosudarstvennaja sistema obespechenija edinstva izmerenij. Metodiki vypolnenija izmerenij. Osnovnye polozenija*, 2002.
8. RD 52.24.53-88. *Metodicheskie ukazanija po vypolneniju izmerenij massovojj koncentracii sul'fatov v probakh prirodnykh vod titrimetricheskim metodom s sol'ju svinca*, 1988.
9. MVV 081/12-0294-06. *Grunti. Metodika vikonannja vimirjuvan' masovoi chastki sul'fatv turbidimetrichnim metodom*, 2006.]
10. Garmash, A.V. *Vvedenie v khemometriku i khimicheskiju metrologiju. Kurs lekcijj*, available at: <http://chemstat.com.ru/node/9>.
11. Tret'jak, L.N. (2004), *Obrabotka rezul'tatov nabljudenijj: Uchebnoe posobie*. [Processing of observation results: Textbook.]. Orenburg, Russia.
12. GOST ISO 5725-2-2003, IDT: DSTU GOST ISO 5725-2:2005. *Tochnost' (pravil'nost' i precizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenijj. CHast' 2. Osnovnoj metod opredelenija povtorjaemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmerenija*, 2006.
13. Vasyukov, A., Loboichenko, V. and Bushtec, S. (2016), "Identification of bottled natural waters by using direct conductometry". *Ecology, Environment and Conservation*. vol. 22, no. 3. pp. 1171–1176.
14. Patent 89251 Ukraine. MPK (2014.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00. *Sposib identyfikacii vodnogo rozchynu*. [Method of identification of aqueous solution]. № u 201313968; zajavl. 02.12.2013; opubl. 10.04.2014, Bul. № 7.