

УДК 519.237:504.4.054

А. Ю. Поповнина, Н. Н. Умарова

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМОВ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МНОГОМЕРНОГО АНАЛИЗА

Ключевые слова: многомерный анализ, загрязнение водоемов.

Исследованы показатели качества водных объектов, статистические данные результатов количественного химического анализа воды. С помощью статистических методов анализа получены сведения о классификации по степени загрязненности водоемов, о структуре их загрязнения, пространственно-временной изменчивости показателей. Установлена допустимость и перспективность использования статистических методов в экологическом мониторинге.

Keywords: multivariate analysis, water reservoir pollution.

The water quality indicators, statistical data of the results of quantitative chemical water analysis are studied. With the help of statistical methods of analysis, information has been obtained on the classification according to the degree of contamination of water reservoir, on the structure of their pollution, and on the spatiotemporal variability of the indicators. The admissibility and prospects of using statistical methods in environmental monitoring have been established.

На сегодняшний день остро стоит проблема загрязнения водоемов в Республике Татарстан. Антропогенный фактор следует считать определяющим в формировании гидрохимического режима, характера и степени загрязненности водной среды региона [1,2]. Решение проблемы истощения и загрязнения водных ресурсов требует не только проведения мониторинга количественного и качественного состояния поверхностных вод, но и обобщения и анализа гидрохимической информации по изменчивости компонентного состава.

Целью данной работы являлась оценка экологического состояния поверхностных вод открытых водоемов Республики Татарстан с использованием многомерного хемометрического анализа. Суть такого анализа заключается в изучении сложных многокомпонентных систем путем сокращения числа рассматриваемых переменных и определения структуры взаимосвязей между ними.

Для решения поставленной цели был определен следующий круг задач: сравнительный анализ контролируемых объектов по чистоте их вод для оценки общей структуры качества водоемов республики, а также отдельно р. Казанка и р. Свияга; оценка влияния антропогенных факторов на формирование качества природных вод; установление связей и закономерностей пространственно-временной изменчивости показателей.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны поверхностные воды десяти открытых водоемов республики, по которым ежемесячно проводится полный гидрохимический анализ вод в рамках утвержденного Министерством экологии и природных ресурсов Республики Татарстан (далее – МЭПР РТ) Положения государственного мониторинга особо охраняемых природных зон. Точки мониторинга следующие: р. Ашит (с. Алан-Бексер), р. Казанка в районе 3-й транспортной

дамбы и с. Усады, р. Сулица (с. Савино), р. Свияга в районе моста на трассе М7, р. Кама (с. Сорочьи Горы), р. Волга (с. Кзыл Байрак), р. Меша (с. Узак и с. Карадули), оз. Архиерейское, оз. Ковалинское и оз. Изумрудное. Химико-аналитические исследования объектов осуществляет структурное подразделение МЭПР РТ – Центральная специализированная инспекция аналитического контроля (далее – ЦСИАК).

Анализ вод проводится специалистами ЦСИАК один раз в месяц по 39-и гидрохимическим показателям, из которых для статистического анализа отобрано 16 наиболее информативных показателей, с учетом стабильного характера изменчивости полученных результатов измерений.

Наборы данных для многомерного анализа представляли собой матрицы вида «объект-состав» различных размеров. В частности, в табл. 1 приведены результаты измерений концентраций рассматриваемых показателей в пробах поверхностных вод, отобранных в 12-ти ранее обозначенных точках природных вод в летний месяц (матрица размером 12×16). Аналогично собирались данные и за зимние месяцы. Компонентный состав вод – содержание азота (нитритного, нитратного и аммонийного), легко окисляющихся органических веществ (по ХПК и БПК₅), хлоридов, сульфатов, фосфатов, фенолов, нефтепродуктов, соединений железа, цинка, магния и марганца, а также содержания ионов водорода и растворенного кислорода. Данные компоненты в неравной степени оказывают негативное влияние на качество природных вод.

Многомерный анализ всех объектов. Первоначально проведена классификация контролируемых водоемов республики по чистоте вод. В связи с тем, что массив данных очень большой, а экосистемы водоемов сильно зависят от временной изменчивости, для исследования были отобраны данные только за один месяц летнего и один месяц зимнего периодов 2015 года.

Таблица 1 - Исходные данные размером 12×16 за летний период 2015 г.

Показатель \ Объект	pH	O ₂ раст	XПК	БПК ₅	NH ₄	NO ₂	NO ₃	Cl ⁻	SO ₄	PO ₄	НП	Фен о.л	Fe	Zn	Mn
р. Ашит	7,7	7,95	13,6	0,79	0,12	0,08	11,6	18,0	209	0,17	0,04	0,0018	0,04	0,02	0,24
р. Свяга	7,4	6,78	14,3	2,98	0,53	0,11	4,28	17,5	185	0,27	0,02	0,0022	0,07	0,01	0,65
р. Сулица	7,7	13,5	6,72	3,80	0,12	0,06	9,48	8,85	10,8	0,25	0,02	0,0033	0,05	0,01	0,05
р. Кама (Сорочьи горы)	7,8	10,3	22,0	1,02	0,06	0,03	4,01	52,6	83,8	0,15	0,02	0,0009	0,04	0,01	0,02
р. Казанка (с. Усады)	7,8	12,1	9,60	0,79	0,19	0,09	14,5	17,6	382	0,18	0,04	0,0019	0,14	0,03	0,25
р. Казанка (3-я транспортная дамба)	7,8	10,3	11,2	1,16	0,15	0,06	13,6	23,7	720	0,16	0,02	0,0006	0,08	0,07	0,25
р. Меша (с. Узья)	7,7	9,7	9,68	1,10	0,28	0,13	15,1	8,95	124	0,21	0,02	0,0055	0,05	0,01	0,17
р.Меша (Карадули)	7,9	9,04	4,00	0,50	0,15	0,06	4,59	11,5	339	0,11	0,02	0,0029	0,08	0,01	0,30
р.Волга (Кзыл Байрак)	7,9	10,2	17,6	1,61	0,31	0,07	6,35	14,3	88	0,22	0,02	0,0055	0,04	0,01	0,04
Озеро Ковалинское	8,0	8,51	19,3	1,78	0,13	0,02	2,25	4,96	4,67	0,11	0,02	0,0031	0,02	0,01	0,01
Озеро Изумрудное	7,8	6,24	11,8	0,96	0,05	0,03	0,96	6,45	13,8	0,38	0,02	0,0008	0,01	0,01	0,01
Озеро Архиерейское	8,0	5,95	10,9	0,50	0,08	0,04	1,53	5,19	7,20	0,08	0,02	0,0009	0,02	0,01	0,01

Были применены иерархический метод кластеризации метод k-средних. Дендрограммы представлены на рис.1 и 2. По ним видно, что рассматриваемые объекты объединились в три кластера, однако по-разному летом и зимой.

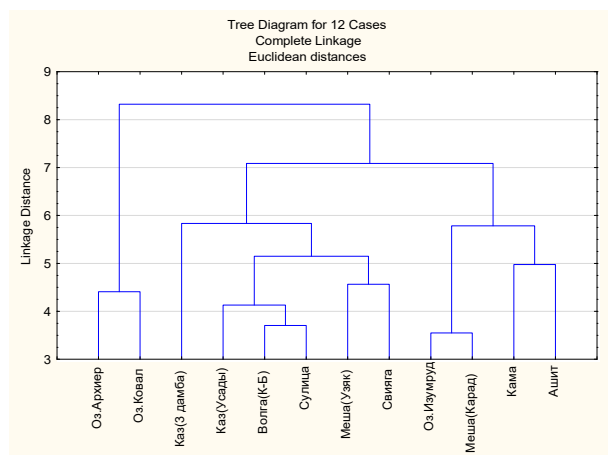


Рис. 1 - Вертикальная дендрограмма для объектов в летний период

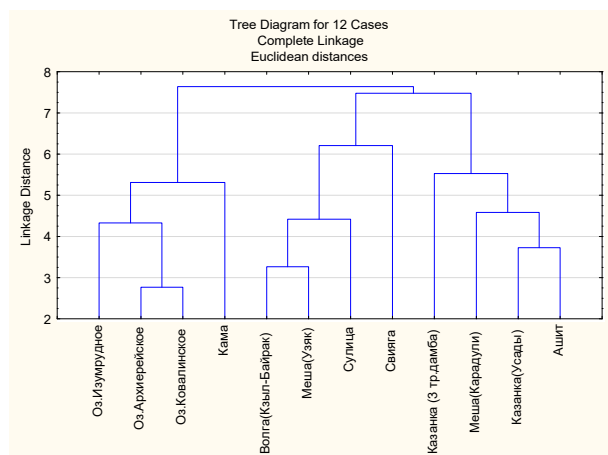


Рис. 2 - Вертикальная дендрограмма для объектов в зимний период

Методом дисперсионного анализа выяснили, что решающими показателями в распределении кластеров выступают в большей степени нитриты и сульфаты, в меньшей – аммонийный, нитратный азот, ионы железа и фенол. Графики средних,

представленные на рис. 3, 4, позволяют увидеть отличия между кластерами.



Рис. 3 - График средних для каждого кластера в летний период

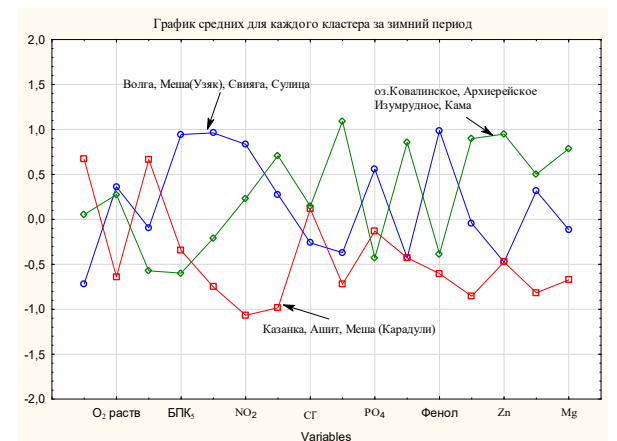


Рис. 4 - График средних для каждого кластера в зимний период

Вследствие повышенного содержания таких показателей, как нефтепродукты, фенол и ХПК, в летний период наиболее загрязненными водоемами явились озера Архиерейское и Ковалинское. А в зимний период, напротив, эти же озера демонстрируют самые низкие значения тех же показателей. Возникает вопрос, чем вызваны такие

резкие изменения в составе водного объекта»? Анализ изменчивости состояния может указывать на влияние антропогенного воздействия летом и продолжительного ледостава зимой.

Проведенный кластерный анализ позволил классифицировать водоемы республики по степени загрязнения в крайние времена года. Водоемы разделились по содержанию загрязняющих веществ таким образом, что наименьшую степень загрязнения имеют р. Кама (с. Сорочьи Горы) и озеро Изумрудное (Кировский район г. Казань), а наибольшую в равной степени реки Казанка, Свияга, Волга, Сулица, Ашит и Меша. В летний период отмечена тенденция роста антропогенной нагрузки на озера Лаишевского района – Архиерейское и Ковалинское, местность которых характеризуются большим наплывом людей в этом сезоне.

Многомерный сравнительный анализ двух рек: р. Казанки и р. Свияги. Статистика последних лет показывает, что наиболее загрязненными водоемами считаются реки Казанка и Свияга, это дало основание для проведения последующего их изучения. Оно представлено факторным и кластерным анализом, а также методом главных компонент (далее - МГК).

Массив исходных данных р. Казанки состоял из результатов количественного химического анализа, получаемых ежемесячно с января 2014 г. по май 2016 г. С помощью кластеризации по переменным-загрязнителям выделено три группы. Деление произошло по признаку сезонности: в первой группе объединились два апрельских месяца, во второй преимущественно теплые месяцы, а в третьей - холодные.

С помощью графика средних выявлено, что значения показателей в первом и третьем кластерах совершенно противоположны, а во втором - наблюдаются превышения концентраций по нескольким ингредиентам – ХПК, БПК₅, РО₄, ионы железа и фенол. Известно, что реки республики наиболее полноводны в весенний период года, когда в них поступает более 60% запасов воды в снеге, накопившихся на их водосборах до весеннего половодья, происходит разбавление воды тальными водами и содержание химических элементов в поверхностных водах возрастает [3].

В холодное время года (январь, февраль, март, ноябрь и декабрь) высокое влияние в загрязнение Казанки вносят нитратный азот, хлориды и марганец. Известно, что влияние вышеприведенных показателей вызвано в большей степени антропогенным воздействием, а так как зимой поверхностные воды в основном покрыты льдом, попадание загрязнителей в такие водоемы максимально снижено. Это может быть обусловлено поступлением загрязнителей в бассейн реки с тальными и сточными водами [4]. Теплый период (май, июль, август, сентябрь и октябрь), исходя из графика средних, характеризуется высокими значениями рН, растворенного кислорода и фенола.

Компонентный анализ или метод главных компонент (МГК). Интерпретация данных методом

главных компонент проводилась совместным изучением графиков счетов и нагрузок. По результатам МГК-моделирования определили, что наибольший процент основной информации приходится на первые 6 компонент (78,8%).

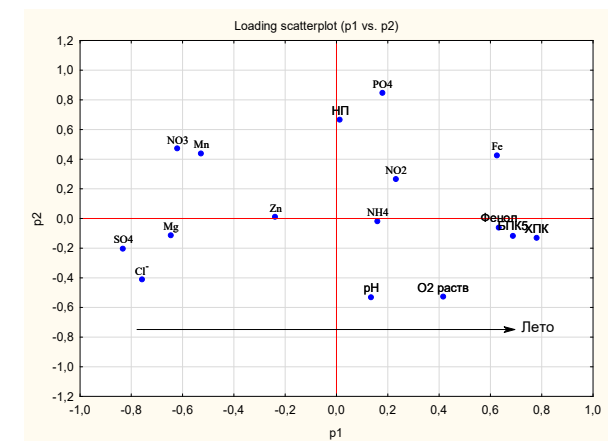
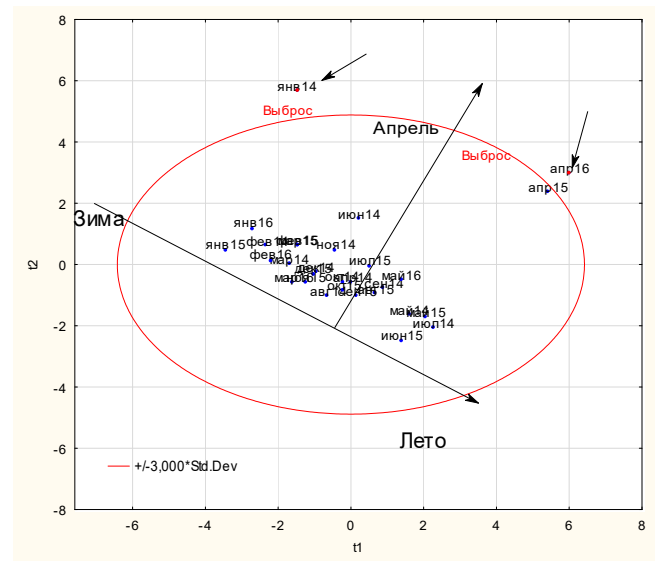


Рис. 5 - График нагрузок и счетов для ГК1-ГК2 (р. Казанка)

На графиках младших компонент наблюдается облако данных, характеризующееся сезонной изменчивостью. Видно, что результаты, полученные в апреле 2015 и 2016 гг. расположены на границе трех сигм, что объясняется закономерным ростом загрязнения воды в период весеннего половодья за счет таяния снегов.

Показатели загрязняющих веществ в январе 2014 г. предполагают влияние фосфатов и нефтепродуктов. Уровень загрязненности поверхностных вод зимнего сезона, зависит от близости расположения различных техногенных источников газообразных выбросов [5]. К наиболее интенсивным источникам выброса в атмосферу НП относятся автомобильные потоки. Причем самый высокий уровень загрязнения поверхностных сточных вод обычно отмечается весной, в период снеготаяния.

Факторный анализ. Факторный анализ позволяет определить основные корреляционные взаимосвязи переменных. Применяв варимаксное вращение главных компонент, получили факторные

нагрузки (табл.2), где полужирным шрифтом выделены наиболее значимые.

Таблица 2 – Факторные нагрузки (р. Казанка)

Переменные	ГК1	ГК2	ГК3	ГК4	ГК5	ГК6
pH	0,03	0,19	0,81	0,24	0,18	0,03
O ₂ раств	-0,42	0,28	0,24	-0,14	-0,62	-0,14
ХПК	-0,87	0,058	0,12	0,02	0,02	-0,30
БПК ₅	-0,87	-0,04	0,13	-0,02	-0,03	-0,14
NH ₄	-0,014	0,15	0,19	-0,18	0,72	-0,04
NO ₂	-0,16	-0,16	0,09	-0,03	0,73	-0,07
NO ₃	0,36	-0,08	-0,69	0,39	0,02	0,16
Cl ⁻	0,45	0,43	-0,13	-0,04	-0,23	0,60
SO ₄	0,45	0,03	0,05	0,13	-0,04	0,79
PO ₄	-0,001	-0,88	-0,14	0,02	0,23	-0,21
Нефте-продукты	0,023	-0,95	-0,04	-0,04	-0,11	0,07
Фенол	0,05	-0,01	0,43	0,02	-0,15	-0,82
Fe	-0,32	-0,08	-0,31	-0,05	0,19	-0,73
Zn	-0,04	0,02	-0,04	0,92	-0,09	0,04
Mn	0,38	0,01	-0,70	0,20	0,04	0,05
Mg	0,18	0,03	0,04	0,55	0,14	0,63

Видно, что наблюдается тесная связь ХПК и БПК₅, которая может быть обусловлена их схожим происхождением. Химическое и биохимическое потребление кислорода отличаются лишь тем, что количество кислорода при БПК потребляется на окисление только органических веществ, а при ХПК - и органических и неорганических. Прослеживается корреляция азотсодержащих соединений NH₄ и NO₂, а также тесные связи PO₄ с нефтепродуктами, что, скорее всего, объясняется сбросом неочищенных сточных вод бытового происхождения в реку. Следует обратить внимание на то, что цинк дает максимальную нагрузку на независимый от других четвертый фактор (ГК4), что, возможно, свидетельствует об отдельном независимом источнике загрязнения, о сбросах в систему канализации неочищенных производственных стоков.

По тому же алгоритму проведен анализ р.Свияги, в результате чего получена аналогичная интерпретация данных. Отличием является положение «выбросов», что говорит о закономерном влиянии случайных факторов, не зависящих от времени года.

Сопоставив данные двух рек, получена следующая картина. МГК дает 6 главных компонент (76,2%). Интерес представляют только младшие для глобального сравнения. На графиках счетов (рис.6) видно, что Свияга в целом правее Казанки. Выбросы на графиках – «Свияга февраль 2014 г» (не вошел в график) и апрельские 2015 и 2016 годы для обеих рек, то есть апрель – типичная картина по повышенному загрязнению на обоих водоемах.

При сопоставлении с графиком нагрузок (рис. 6) видно, что в Свияге больше ХПК, БПК₅, фенола, фосфатов, железа (всех компонентов, что находятся правее и чуть выше). А в Казанке больше таких веществ, как цинк, магний, хлориды и сульфаты (т.е. может быть проявлением более высокой жесткости

воды, возможно за счет артезианской воды и залегания известняка).

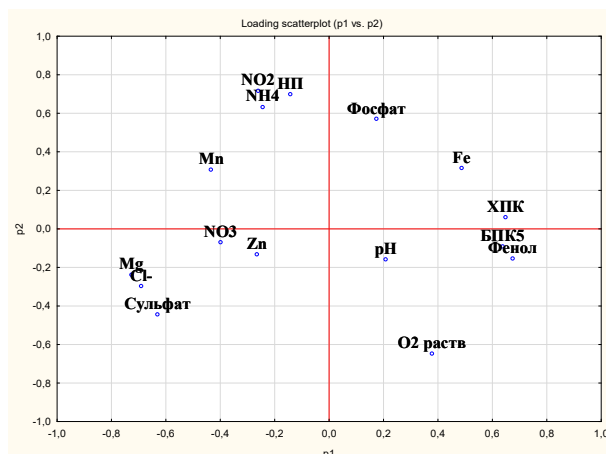
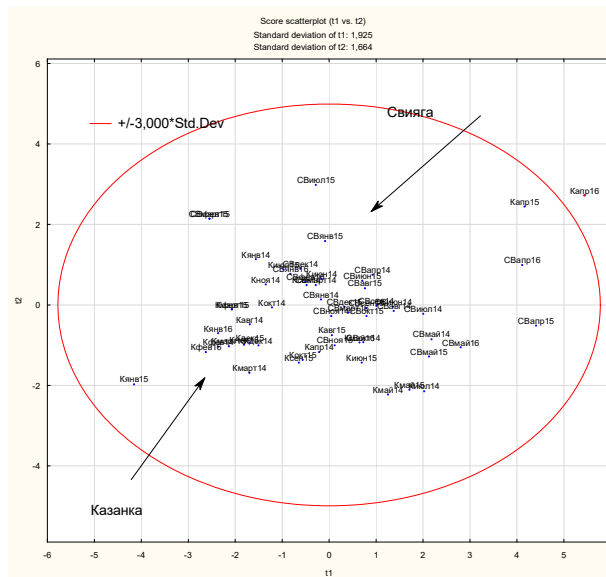


Рис. 6 – График счетов (увеличенный масштаб в центре) и нагрузок в проекциях ГК1-ГК2 (Казанка+Свияга)

Таким образом, сравнительный анализ состояния двух водоемов, показал, что в период с 2014 по 2016 гг. р.Казанка относительно р. Свияги менее загрязнена вредными веществами. Это может являться следствием осуществления многочисленных природоохранных мероприятий, осуществляемых в это время на р. Казанке, в связи с проведением всемирных спортивных соревнований в г. Казани.

Отметим, что определяющим фактором влияния на ионный состав р. Казанка являются Голубые озера, отличающиеся высоким содержанием сульфатов, что обусловлено естественными причинами (разгрузкой грунтовых вод), по этой же причине вода в р. Казанка отличается высокой жесткостью [6].

Закключение

В результате применения методов многомерного анализа получены ценные сведения о классификации водоемов по степени загрязненности, о структуре их загрязнения,

пространственно-временной изменчивости показателей, что подтверждает допустимость и перспективность использования методов многомерного анализа в экологическом мониторинге.

Литература

1. Шлычков, П. Мониторинг окружающей среды в Республике Татарстан / А.П. Шлычков, Е.И. Игонин // VII Международный Конгресс «Чистая вода. Казань» 14-16 ноября 2015 г.: сб. трудов / науч. изд. типогр. ООО «Куранты». – Казань, 2015. – С. 45-47.
2. Пастухов, И. В. Загрязнение водной среды / И.В. Пастухов // Экология и охрана природы. 2008 (<http://www.newecologist.ru/>).
3. Горшкова, А.Т. Значение исследований формирования речного стока для рационального управления водным хозяйством региона / А.Т. Горшкова, О.Н. Урбанова, А.И. Каримова // VI Международный Конгресс «Чистая вода. Казань» 25-27 марта 2015 г.: сб. трудов / науч. изд. типогр. ООО «Куранты». – Казань, 2015. – С. 66-68.
4. Денмухаметов, Р.Р. Оценка влияния Казани на качество вод реки Ноксы / Р.Р. Денмухаметов, С.Г. Фадеева // VI Международный Конгресс «Чистая вода. Казань» 25-27 марта 2015 г.: сб. трудов / науч. изд. типогр. ООО «Куранты». – Казань, 2015. – С. 68-72.
5. Мельникова, О.Г. Защита природных водоемов от загрязнения поверхностными сточными водами, содержащими нефтепродукты / О.Г. Мельникова, В.А. Юрченко, А.В. Артеменко // VI Международный Конгресс «Чистая вода. Казань» 25-27 марта 2015 г.: сб. трудов / науч. изд. типогр. ООО «Куранты». – Казань, 2015. – С. 98-100.
6. Деревенская, О.Ю. Оценка современного экологического состояния р. Казанка в черте г. Казани / О.Ю. Деревенская, В. Пластинина // VI Международный Конгресс «Чистая вода. Казань» 25-27 марта 2015 г.: сб. трудов / науч. изд. типогр. ООО «Куранты». – Казань, 2015. – С. 72-76.

© **А. Ю. Поповнина** – магистрант кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, fronya-8@yandex.ru; **Н. Н. Умарова** – к.х.н., доцент той же кафедры, nailyumarova@yandex.ru.

© **A. Y. Popovnina** – Master's student, department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, KNRTU, fronya-8@yandex.ru; **N. N. Umarova** – Ph.D. in Chemistry, assistant professor of the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, KNRTU., nailyumarova@yandex.ru.