

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ
НА ПРИМЕРЕ РЕКИ МИАСС ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ

A.S. Verkhoturitseva

STATISTICAL ANALYSIS OF HEAVY METALS IN WATER BY THE EXAMPLE
OF THE RIVER MIASS, CHELYABINSK

Верхотурцева А.С. – зав. бактериологическим отделом ООО «УралСтройЛаб», г. Челябинск, асп. каф. общей химии и экологического мониторинга Южно-Уральского государственного аграрного университета, г. Троицк. E-mail: averkhoturtseva@mail.ru

Verkhoturitseva A.S. – Head, Bacteriological Dep., JSC 'UralStroyLab', Chelyabinsk, Post-Graduate Student, Chair of General Chemistry and Environmental Monitoring, Southern Ural State Agrarian University, Troitsk. E-mail: averkhoturtseva@mail.ru

Статистические методы являются эффективным инструментом сбора и анализа информации и позволяют на основе этого выработать оптимальные управленческие решения. В работе приведены результаты исследования данных о содержании тяжелых металлов в воде реки Миасс Челябинской области с 1977 по 2014 г. методами многофакторного анализа, анализа автокорреляционной функции временных рядов и методом спектрального анализа Фурье. В работе рассмотрены 8 металлов: Fe, Zn, Al, Mn, Cu, Cr, Pb, Ni. Временные ряды данных о концентрациях металлов проанализированы на наличие статистически достоверных трендов, сезонной, гармонической и случайной составляющих. Выявлено, что напряженность экологической ситуации на реке Миасс обусловлена главным образом действием антропогенного фактора, показана утрата речной экосистемой способности к самовосстановлению. Выявлен ряд специфических закономерностей поведения металлов в воде реки Миасс. Динамика концентраций Fe, Mn, Zn, Al, Cr, Cu, Pb в воде реки Миасс имеет скачкообразный характер, определяемый поступлением сточных вод от промышленных предприятий города различного состава в различное время. Концентрации марганца в воде подвержены циклическим сезонным изменениям. Сезонная составляющая временных рядов концентраций в воде железа, никеля, алюминия, цинка, хрома,

свинца, меди не выявлена. Обнаружен тренд к постепенному снижению количества марганца и цинка в воде. Достоверных трендов для остальных металлов не выявлено. Выявлено 3 основных фактора, объясняющих 50,9 % общей дисперсии, остальные 49,1% приходятся на долю случайной составляющей.

Ключевые слова: тяжелые металлы, загрязнение поверхностных вод, река Миасс, факторный анализ.

Statistical methods are an effective tool for collecting and analyzing information, and they allow developing optimal management decisions. In the study the results of research of data on the content of heavy metals in the water of the Miass River of Chelyabinsk region from 1977 to 2014 are given by methods of the multiple-factor analysis, the analysis of autocorrelated function of temporary ranks and by the method of spectral analysis of Fourier. In the study 8 metals were considered: Fe, Zn, Al, Mn, Cu, Cr, Pb, Ni. Temporary ranks of data on the metals concentration were analyzed on the existence of statistically reliable trends, seasonal, harmonious and casual components. It was revealed that the intensity of ecological situation on the Miass River is caused mainly by the action of an anthropogenous factor, the loss is shown by a river ecosystem of ability to self-restoration. A number of specific regularities of behavior of metals in the Miass River water was revealed. The dynamics of concentration of Fe, Mn, Zn, Al, Cr, Cu, Pb in the

water of the Miass River has spasmodic character determined by the intake of sewage from the industrial enterprises of the city of various structure in various time. The manganese concentration in the water is subject to cyclic seasonal changes. The seasonal component of temporary ranks of concentration of iron, nickel, aluminum, zinc, chrome, lead and copper in the water was not revealed. The trend to gradual decrease in the amount of manganese and zinc in the water was found. Reliable trends for other metals were not found. It was revealed that 3 major factors explaining total dispersion were 50,9 %, 49,1 % were fell to the share of a random factor.

Keywords: *heavy metals, surface waters pollution, the river of Miass, factorial analysis.*

Введение. Известно, что на содержание тяжелых металлов в воде оказывает влияние множество факторов: антропогенное загрязнение; геохимические особенности территории; гидрологический режим водного объекта; процессы самоочищения водной экосистемы, вторичного загрязнения, аэрогенного переноса; поступление поллютантов с паводковыми водами с близлежащих территорий и др. К настоящему времени основные закономерности поведения тяжелых металлов водных экосистемах в основном изучены. Вместе с тем водные объекты имеют свои специфические черты, которые оказывают влияние на экологическую обстановку и должны учитываться при принятии административных решений в области охраны окружающей среды. Применение статистических методов анализа позволяет выявлять скрытые взаимосвязи между эмпирическими данными, привнося тем самым научную новизну работе и расширяя возможности для административного воздействия.

В литературных источниках есть ограниченные данные о применении методов анализа временных рядов и факторного анализа применительно к водным объектам [4, 6–8], что делает данную область перспективной для дальнейших исследований.

Цель работы. Выделение и интерпретация факторов, оказывающих наибольшее влияние на содержание тяжелых металлов в воде на примере реки Миасс Челябинской области, с помощью методов статистического анализа.

Объекты и методы исследования. Для анализа были взяты данные о содержании 8 металлов в воде реки Миасс: железа, алюминия, меди, цинка, никеля, марганца, хрома и свинца. Для отбора проб выбран участок реки с максимальным уровнем загрязнения (ниже г. Челябинска 0,3 км) [5, 6], который содержит сточные воды от всех источников загрязнения г. Челябинска. Вода здесь характеризуется как экстремально грязная (5-й класс), индекс УКИЗВ составляет 6,77 и более – по данным Министерства экологии за 2014 г. [2]. В работе были проанализированы данные МУП «ПОВВ» г. Челябинска с января 1977 г. по декабрь 2014 г.: всего 2290 элемент-определений методом ААС-ЭА. Отбор проб производился каждый месяц. Статистическая обработка данных была проведена с помощью программного пакета «STATISTICA 10». Для выявления достоверных трендов сезонных и случайных составляющих временных рядов концентраций металлов в воде применялись анализ автокорреляционной функции и спектральный анализ Фурье, в качестве разведочного метода применялся корреляционный анализ, для выявления основных факторов, объясняющих дисперсию показателей, применялся метод главных компонент, расположение факторов в факторном пространстве определялось с помощью метода вращения «варимакс», а также применялись графические методы [1, 3, 9].

Результаты и их обсуждение. При анализе данных выявлено несколько особенностей поведения металлов в речной воде. Тяжелые металлы образуют следующий ряд убывания по значениям усредненных концентраций: Fe-Zn-Al-Mn-Cu-Cr-Pb-Ni. Данные усредненных концентраций металлов за период с 1977 по 2014 г. приведены в таблице 1.

Данные усредненных концентраций металлов за период исследований с 1977 по 2014 г., мг/м³

Металл	Средние концентрации
Fe	1,682
Cu	0,038
Zn	0,328
Cr	0,029
Ni	0,0029
Pb	0,0094
Al	0,1759
Mn	0,112

Динамика изменения концентраций металлов в период с 1977 по 2014 г. имеет пилообразный характер, с отдельными пиками концентраций, что говорит о неравномерности поступления загрязняющих веществ во времени и первоочередном влиянии антропогенного фактора на водный объект. Период наблюдений с 70-х по 90-е гг. характеризуется чрезвычайно высокими уровнями загрязнения воды железом, медью, никелем, хромом, цинком, алюминием (рис. 1). В период с 90-х по 2014 год концентрации этих

металлов в воде постепенно уменьшаются. Перечисленные металлы характерны для сточных вод предприятий металлургического, перерабатывающего и энергетического комплексов Челябинска, являющихся основными поставщиками тяжелых металлов в воды реки. Снижение среднегодовых уровней их концентраций в речной воде свидетельствует о постепенной модернизации очистных установок промышленных предприятий города.

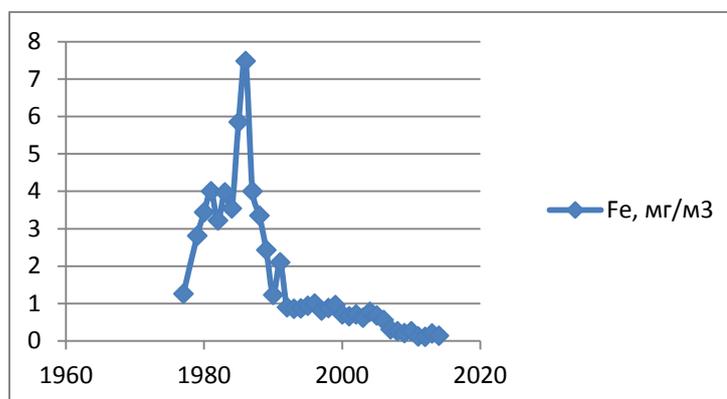


Рис. 1. График динамики среднегодовых концентраций железа в воде р. Миасс за период 1977–2014 гг.

Максимумы концентраций в воде железа (7,48 мг/м³ – 1986 г.), меди (0,48 мг/м³ – 1985 г.), хрома (0,20 мг/м³ – 1986 г.) приходятся на 1985–1986 гг. Максимальное значение концентрации марганца (0,18 мг/м³) в воде наблюдается в 2011 г.; максимальные значения цинка (2,3 мг/м³) – в 1991 г.; алюминия (0,31 мг/м³) – в 2006 г.; свинца (0,025 мг/м³) – в 2005 г.

Концентрация свинца в воде снижается только с 2010 года. Общеизвестным является

тот факт, что основным источником загрязнения окружающей среды свинцом является автотранспорт. Вероятно, снижение концентрации свинца в воде реки связано с отказом от использования этилированного бензина в Российской Федерации, завершившимся в 2000-х гг.

Временные ряды концентраций металлов в воде были проанализированы на наличие тренда, сезонной, гармонической и случайной составляющих с помощью автокорреляционной

функции и спектрального анализа Фурье. Данные виды анализа позволяют выявить скрытые гармонические составляющие и тренды, которые сложно проследить из-за всплесков концентраций, вызванных случайными факторами [1, 3, 9]. Выявлено, что временные ряды железа, никеля, алюминия, хрома, свинца, меди не имеют статистически достоверных трендов и сезонной компоненты. Концентрации данных металлов в воде являются непрогнозируемыми функциями, что, в свою очередь, говорит о поступлении данных металлов от антропогенных

источников. Концентрации марганца и цинка в воде постепенно снижаются. Концентрация марганца подвержена циклическим сезонным колебаниям. На рисунке 2 изображена автокоррелограмма функции концентрации марганца в воде. Функция имеет приближенно вид синусоиды, что говорит о ее периодичности, и на лаге 1 видно наибольшее значение коэффициента корреляции, что говорит о наличии тренда. Все коэффициенты автокорреляции являются статистически значимыми ($p < 0,05$).

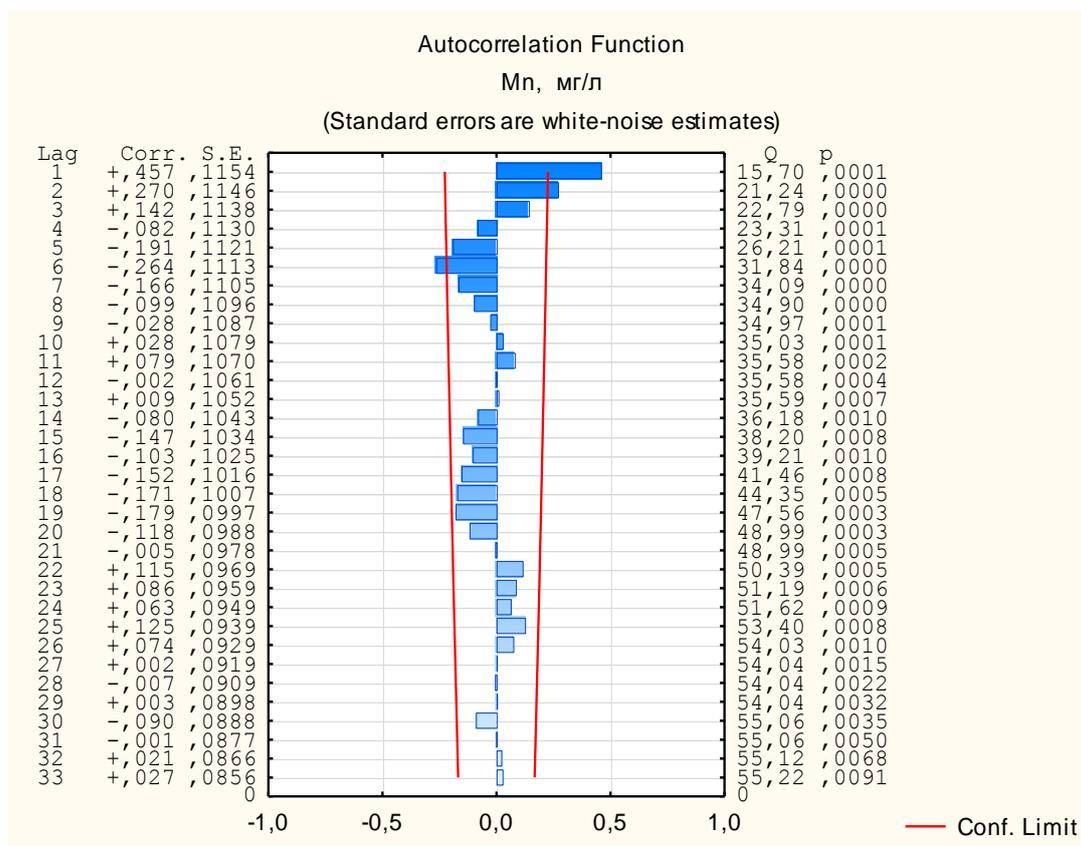


Рис. 2. Автокорреляционная функция концентрации марганца в воде (фрагмент 2011–2014 гг.)

Эмпирические данные были проанализированы с помощью факторного анализа. Расположение элементов в факторном пространстве определялось с помощью ортогонального вращения, максимизирующего дисперсию «варианса». На рисунке 3 представлено расположение металлов в факторном пространстве. С помощью метода «каменистой осыпи» выделено 3 основных фактора, объясняющих 50,9 % общей дисперсии. Остальные 49,1 % приходятся на долю случайной составляющей. Что еще раз

подтверждает весомую роль антропогенных источников и сложность прогнозирования функций концентраций металлов в воде. В первый фактор вошли железо, алюминий, цинк и медь, во второй – хром и марганец, в третий – свинец и никель. На долю первого фактора приходится 21,4 % общей дисперсии; на долю второго – 16,9; третьего – 12,6 %

В таблице 2 представлена факторная нагрузка на отдельные металлы, металлы довольно четко разделились на 3 фактора.

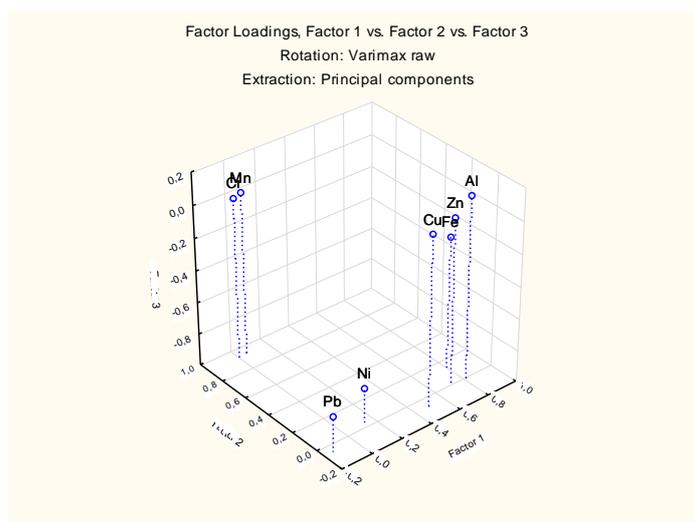


Рис. 3. Расположение металлов в факторном пространстве

Таблица 2

Нагрузка на факторы, выделенные методом главных компонент

Металл	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
Fe	0,801629	0,126456	-0,171936
Cu	0,490233	-0,081223	0,062133
Zn	0,722164	0,006085	0,027122
Cr	0,001591	0,917905	0,006828
Pb	-0,144541	-0,061374	-0,774040
Ni	0,141186	0,028364	-0,779389
Al	0,813276	-0,014696	0,132863
Mn	0,053274	0,924388	0,012851

Интерпретация факторов в данном случае затруднительна, так как понятие фактора здесь имеет сложное содержание. Следует отметить, что первый и второй фактор способствуют повышению концентраций входящих в их состав металлов, в то время как третий фактор способствует их снижению.

Выводы. С помощью обработки данных о содержании металлов в воде реки Миасс статистическими методами выявлены следующие особенности:

1. Динамика концентраций Fe, Mn, Zn, Al, Cr, Cu, Pb в воде реки Миасс имеет скачкообразный характер, определяемый поступлением сточных вод от промышленных предприятий города различного состава в различное время.

2. Концентрации марганца в воде подвержены циклическим сезонным изменениям. Сезон-

ная составляющая временных рядов концентраций в воде железа, никеля, алюминия, цинка, хрома, свинца, меди не выявлена.

3. Обнаружен тренд к постепенному снижению количества марганца и цинка в воде. Достоверных трендов для остальных металлов не выявлено.

4. Выявлено 3 основных фактора, вклад которых в суммарную дисперсию – 50,9 %, 49,1 % общей дисперсии приходится на долю случайного фактора.

5. Учитывая вышеперечисленные факты, можно сказать об исчерпании способности речной экосистемы к самовосстановлению и зависимости изучаемой системы главным образом от антропогенного фактора.

Литература

1. Буреева Н.Н. Многомерный статистический анализ с использованием ППП «STATISTICA»: учеб.-метод. мат-л по программе повышения квалификации «Применение программных средств в научных исследованиях и преподавании математики и механики». – Н. Новгород, 2007. – 112 с.
2. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2014 году/М-во экологии Челяб. обл. – Челябинск, 2015. – 207 с.
3. Методы и примеры статистических оценок временных рядов: учеб. пособие / сост. С.В. Трофименко. – СПб., 2012. – 81 с.
4. Нохрин Д.Ю., Грибовский Ю.Г., Давыдова Н.А. Содержание и парагенетические ассоциации металлов в донных отложениях водохранилищ Челябинской области // Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования: сб. докл. и сообщ. обл. науч.-практ. конф. – Челябинск, 2008. – С. 147–152.
5. Панина М.В. Роль техногенных факторов в формировании гидрохимического режима реки Миасс: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Челябинск, 2006. – 24 с.
6. Подходы к идентификации происхождения тяжелых металлов в донных отложениях и проблемы нормирования на примере двух уральских водохранилищ ГРЭС / Д.Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский, Н.А. Давыдова [и др.] // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 5. – С. 566–573.
7. Применение факторного анализа при изучении подземных промышленных йодобромных вод Тимано-Северо-уральского региона / Т.П. Митюшева, О.Е. Амосова [и др.] // Вода: химия и экология. – 2013. – № 9. – С. 78–86.
8. Факторный анализ динамики гидрохимических показателей / О.Ю. Евдокимова [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – С. 277–282.
9. Ханс-Петер Пифо. Статистика. – М.: Изд-во ВНИИА, 2011. – 288 с.

Literatura

1. Bureeva N.N. Mnogomernyj statisticheskiy analiz s ispol'zovaniem PPP «STATISTICA»: ucheb.-metod. mat-l po programme povysheniya kvalifikacii «Primenenie programmyh sredstv v nauchnyh issledovaniyah i prepodavanii matematiki i mehaniki». – N. Novgorod, 2007. – 112 s.
2. Kompleksnyj doklad o sostojanii okruzhajushhej sredy Cheljabinskoj oblasti v 2014 godu/M-vo jekologii Cheljab. obl. – Cheljabinsk, 2015. – 207 s.
3. Metody i primery statisticheskih ocenok vremennyh rjadov: ucheb. posobie / sost. S.V. Trofimenko. – SPb., 2012. – 81 s.
4. Nohrin D.Ju., Gribovskij Ju.G., Davydova N.A. Soderzhanie i parageneticheskie asociacii metallov v donnyh otlozhenijah vodohranilishh Cheljabinskoj oblasti // Ohrana vodnyh ob#ektov Cheljabinskoj oblasti. Sovremennye tehnologii vodopol'zovaniya: sb. dokl. i soobshh. obl. nauch.-prakt. konf. – Cheljabinsk, 2008. – S. 147–152.
5. Panina M.V. Rol' tehnogennyh faktorov v formirovanii gidrohimicheskogo rezhima reki Miass: avtoref. dis. ... kand. geogr. nauk. – Cheljabinsk, 2006. – 24 s.
6. Podhody k identifikacii proishozhdenija tjazhelyh metallov v donnyh otlozhenijah i problemy normirovaniya na primere dvuh ural'skih vodohranilishh GRJeS / D.Ju. Nohrin, Ju.G. Gribovskij, N.A. Davydova [i dr.] // Vodnye resursy. – 2008. – T. 35, № 5. – S. 566–573.
7. Primenenie faktornogo analiza pri izuchenii podzemnyh promyshlennyh jodobromnyh vod Timano-Severoural'skogo regiona / T.P. Mitjushева, O.E. Amosova [i dr.] // Voda: himija i jekologija. – 2013. – № 9. – S. 78–86.
8. Faktornyj analiz dinamiki gidrohimicheskikh pokazatelej / O.Ju. Evdokimova [i dr.] // Fundamental'nye issledovaniya. – 2012. – № 11. – S. 277–282.
9. Hans-Peter Pifo. Statistika. – M.: Izd-vo VNIIA, 2011. – 288 s.