

Введение Оптимальное решение задач, стоящих перед водным хозяйством страны, невозможно без объективной информации о состоянии водных ресурсов, без разработки, внедрения и совершенствования способов, научно обоснованных технологий обработки, анализа и обобщения аналитических данных о составе поверхностных вод, без оценки качества вод [1]. Республика Татарстан – один из самых богатых регионов в Российской Федерации по водно-ресурсному потенциалу. В пределах территории РТ протекает более трех тысяч рек и семи тысяч озер, функционирует четыре водохранилища – Куйбышевское (р. Волга), Куйбышевское (р. Кама), Нижнекамское (р. Кама), Заинское (р. Степной Зай), Карабашское (р. Бугульминский Зай) соответственно. Многие малые реки мелеют и исчезают, качество воды в них часто не удовлетворяет требованиям для использования в народном хозяйстве. Изложенные факты свидетельствуют о необходимости комплексной оценки экологического состояния бассейнов рек, разработки методов оперативного прогнозирования и мер предотвращения кризисных ситуаций [2]. Цель нашей работы - изучение временной изменчивости параметров качества поверхностных вод малых рек РТ и выявление её закономерностей с использованием контрольных карт Шухарта. Материал и методы Для выявления и оценки последствий антропогенного воздействия на речные экосистемы был проведен сбор многолетней режимной гидрохимической информации, полученной при проведении наблюдений Государственной сетью наблюдения и контроля за загрязнением поверхностных вод суши (ГСН) на территории Республики Татарстан. В матрицу исходного массива данных включена многолетняя режимная информация по 16 створам ГСН, расположенным на 11 реках Республики за период с 1990 по 2011 гг. Это следующие реки: 1. р. Свияга, г. Буинск, на 2-х створах: 1.1 км выше впадения р.Карла и 2 км ниже впадения р.Карла; 2. р. Карла, устье, 0.5 км выше устья, 6 км ниже г. Буинск; 3. р. Кубня, с. Чутеево, 1 км выше с.Чутеево; 4. р. Казанка, г. Казань, в черте г. Казань, 0.5 км выше автодорожного моста; 5. р.Меша, с. Пестрецы, 0.5 км ниже с.Пестрецы, 1.1 км ниже автодорожного моста, гидроствор; 6. р. Берсут, с. Урманчеево, 1.9 км ниже с.Урманчеево, гидроствор; 7. р. Вятка, устье, 10 км выше устья р. Вятка, у а/д моста (2008 – 2011 гг.); 8. р. Степной Зай, г. Альметьевск, на створах: 1 км выше г.Альметьевск и 5 км ниже г.Альметьевск; 1 км выше г. Заинск, с. Светлое озеро и ниже г. Заинск, с. Старый Такмак (2007 – 2011 гг.); 9. р. Зай (Бугульминский Зай), на 2-х створах - 1 км выше г. Бугульма, автодорожный мост по Куйбышевскому тракту и 1 км ниже г. Бугульма, у д. Александровка, 3 км ниже сброса сточных вод городских очистных сооружений (2007 – 2011 гг.); 10. р. Иж, с. Яган. 0.5 км выше железнодорожного моста (2008 – 2011); 11. р. Мензеля, в черте д. Шарлиарема, 60 м выше а/д моста, 76 км выше устья р. Мензеля (2009 – 2011). Река Вятка была выбрана в качестве фонового водного объекта, так как она в наименьшей степени подвержена антропогенному воздействию. Реки Берсут и Кубня в

основном находятся под воздействием неорганизованных источников загрязнения и, в первую очередь, поверхностного стока с территории водосбора, все остальные реки подвержены воздействию организованных источников загрязнения [2]. Для анализа использовали данные по концентрации легко окисляющихся органических веществ (по БПК и ХПК), азота (нитратного, нитритного, аммонийного), фосфора (фосфатов), сульфатов, хлоридов, фенолов, нефтепродуктов, а также соединений меди, железа и цинка. Результаты и их обсуждение

Компонентный состав водной среды рек Республики Татарстан является в высшей степени динамичным. Его заметная изменчивость во времени и пространстве зависит не только от гидрометеорологических и физико-географических факторов, но и от воздействия антропогенных источников загрязнения поверхностных вод (хозяйственно-бытовые сточные воды, промышленные сточные воды, сточные воды, отводимые с сельскохозяйственных угодий). Концентрации загрязняющих веществ в сточных водах при этом во многом определяются степенью их очистки [3].

Антропогенный фактор в настоящем времени и в обозримом будущем следует считать определяющим в формировании гидрохимического режима, характера и степени загрязненности водной среды исследуемых рек Татарстана [2]. На действующих шестнадцати контрольных створах ГСН ежемесячно получают данные по 26-ти гидрохимическим показателям. Для решения вопроса о том, что считать малой «случайной» изменчивостью, по полученным для каждого створа данным строили контрольные карты индивидуальных значений и скользящих размахов. Это — временные графики, центральная линия которых соответствует среднему значению контролируемых переменных, а верхняя и нижняя границы — размаху этих значений (в поставленной задаче значение представляет интерес только верхняя граница, отражающая высокое загрязнение речных вод) [4]. При использовании карт индивидуальных значений контрольные границы рассчитывают на основе меры вариации, полученной по скользящим размахам обычно двух наблюдений. Скользящий размах - это абсолютное значение разности измерений в последовательных парах, т.е. разность первого и второго измерений, затем второго и третьего и т.д. На основе скользящих размахов вычисляют средний скользящий размах  $R$ , который используют для построения контрольных карт.  $X$ -карта показывает, где находится среднее процесса и какова его стабильность. Та же карта выявляет нежелательные вариации между подгруппами и вариации относительно их среднего.  $R$ -карта выявляет любую нежелательную вариацию внутри подгрупп и служит индикатором изменчивости процесса. Это мера состоятельности и однородности процесса. При использовании карт индивидуальных значений учитывали следующее: - карты индивидуальных значений не столь чувствительны к изменениям процесса, как  $X$ - и  $R$ -карты; - распределение процесса должно быть нормальным [5]. Таким образом, контрольные карты индивидуальных значений и скользящего размаха

строились исходя из предположения, что поверхностные воды малых рек РТ представляют собой одну генеральную совокупность. Анализ исходного материала показал, что наиболее сильные превышения ПДК в исследуемый период характерны для сульфатов, хлоридов, азота аммонийного, азота нитритного, железа, летучих фенолов и нефтепродуктов. Наиболее изменчиво содержание в поверхностных водах РТ фенолов, нефтепродуктов, железа. Наименьшая изменчивость отмечается у общих показателей качества вод (рН, растворённый кислород, жёсткость). Хлориды и сульфаты Определяющая роль антропогенного фактора в трансформации компонентного состава главных ионов в поверхностных водах наиболее отчетливо проявляется на примере изменчивости максимальных концентраций хлоридных и сульфатных ионов. Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Из всех анионов хлориды обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабовыраженной способностью к сорбции взвешенными веществами и потреблением водными организмами. Концентрации хлоридов и их колебания служат одним из критериев загрязнённости поверхностных вод. Сульфаты присутствуют практически во всех поверхностных водах и являются одними из важнейших анионов. Ионная форма  $SO_4$  – характерна только для маломинерализованных вод. При увеличении минерализации сульфатные ионы склонны к образованию устойчивых ассоциированных нейтральных пар типа  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ . [6].

Межгодовая изменчивость содержания хлоридов и сульфатов в поверхностных водах малых рек РТ показана на рис. 1, 2. Анализируя карту скользящих размахов – MR-карту, можно сказать, что первые две точки выходят за контрольные границы. Размахи служат оценкой изменчивости характеристик, это значит, что концентрация хлоридов не подчиняется требованиям статистического контроля по уровню средних и изменчивости. Кроме того на MR-карте видно, что все точки находятся ниже контрольной границы. Это хороший результат, который говорит о незначительной изменчивости содержания сульфатов в поверхностных водах РТ за последние 15 лет. Однако наблюдаются критерии серий и трендов: 9 точек в зоне С или за ее пределами с одной стороны от центральной линии (6-14) и 2 из 3-х расположенных подряд точек попадают в зону А или выходят за ее пределы (точки 2-4). Это говорит о том, что процесс разлажен и среднее процесса будет изменено. Рис. 1 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания хлоридов в поверхностных водах малых рек РТ (1990 – 2011 гг.) На контрольной карте индивидуальных значений (X-карту) на рис. 3 видно, что процесс центрирован, но находится в неуправляемом состоянии, так как точки два и четыре выходят за контрольные границы. Это свидетельствует о том, что вероятность высокой изменчивости состава поверхностных вод велика, а потому велика и погрешность измерений в период с 1990-1994 гг. Однако концентрация

хлоридов в реках РТ в течение всего периода наблюдений не превышает ПДК (300 мг/дм<sup>3</sup>). X-карта показывает, что на ней есть следующие критерии: - 9 точек в зоне С или за ее пределами с одной стороны от центральной линии (точки 7-15) и 6 точек монотонного роста или снижения, расположенные подряд (точки 5-10), указывают на возможное изменение среднего процесса в целом; - 2 из 3-х расположенных подряд точек попадают в зону А или выходят за ее пределы (точки 2-4) и 4 из 5-ти расположенных подряд точек попадают в зону В или выходят за ее пределы (точки 1-5, 9-13) говорят о намечаемой разрядке процесса. Карта скользящих размахов на рис. 2 подтверждает, что концентрация сульфат ионов подчиняется требованиям статистического контроля по уровню средних и изменчивости, так как все точки попадают в область внутри контрольных границ. Карта индивидуальных значений содержания сульфатов говорит о том, что процесс находится в стабильном, управляемом состоянии, трендов и серий не наблюдается. Точки на графике незначительно превышают центральную линию, это означает, что необычно высокого загрязнения вод нет и, следовательно, выделяемые факторы должны характеризовать мало изменчивости. Действительно, концентрация сульфатов в реках РТ не превышает ПДК (100 мг/дм<sup>3</sup>). Таким образом, анализ режимной информации за последние 20 лет показал, что в распределении ионного состава водной среды речных экосистем Татарстана наблюдается тенденция незначительного расширения общего диапазона колебания содержания хлоридов и сульфатов при увеличении степени загрязненности. Однако для рек Меша, Берсут, Свияга характерно снижение за последние пять лет концентрации этих ионов. Выявленные закономерности вполне согласуются с полученными ранее результатами [7].

Рис. 2 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания сульфатов в поверхностных водах малых рек РТ (1990 - 2011 гг.)

Окисляемость бихроматная и биохимическое потребление кислорода

Кислород, являясь мощным окислителем, играет важную роль в формировании компонентного состава поверхностных вод, поскольку участвует в биохимических и биологических процессах, расходуясь на окисление органических веществ и на дыхание гидробионтов. Периодическое снижение содержания растворенного в воде кислорода на фоне высокой скорости реаэрации в исследуемых реках обусловлено увеличением его расхода на минерализацию органических веществ. Подтверждением являются результаты режимных наблюдений по изменчивости содержания органических веществ по БПК<sub>5</sub> и ХПК (рис. 3, 4). Содержание органических веществ по ХПК проявляет значительную изменчивость (MR-карта), при этом значения показателя не выходят за установленные границы, кроме единичного случая в точке номер два. Карта индивидуальных значений содержания органических веществ по ХПК дает представление о статистически нестабильном состоянии: больше половины точек выходят за контрольные границы. Повышенная бихроматная

окисляемость, превышающая ПДК (30мг/дм<sup>3</sup>), наблюдалась в реках РТ с 1991 по 2000 гг. Период с 2001 по 2011 гг. характеризуется малой изменчивостью и снижением значений бихроматной окисляемости в пределах ПДК. Рис. 3 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания органических веществ по ХПК в поверхностных водах малых рек РТ (1990 – 2011 гг.) Рис. 4 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха органических веществ по БПК<sub>5</sub> в поверхностных водах малых рек РТ (1990 – 2011гг.) Контрольные карты, представленные на рис. 15, во многом схожи с картами, отражающими изменчивость бихроматной окисляемости водной среды РТ. Процесс также находится в крайне нестабильном состоянии по среднему значению, несмотря на то, что по превышений ПДК БПК<sub>5</sub> не наблюдается. Процесс стабилен только по разбросу и характеризуется большой изменчивостью значений. Минеральные формы азота Минеральные формы азота представлены в водной среде в виде аммонийных, нитратных и нитритных ионов, которые генетически связаны и могут переходить из одной формы в другую. Перечисленные выше формы азота вызывают повышенный интерес и в связи с тем, что они входят в число показателей загрязненности водной среды и обладают токсичностью [2].

Обобщение и сравнительный анализ долгопериодной режимной информации ГСН по уровню содержания в водной среде минеральных форм азота показал высокую межгодовую изменчивость их концентрации в исследуемых реках (рис. 5, 6). Анализ контрольных карт (рис. 5) показывает, что процесс стабилен по разбросу и по положению среднего. Однако 4 из 5-ти расположенных подряд точек на X-карте (с первой по пятую) попадают в зону В и за ее пределы. Выполнение этого критерия служит предупреждением о возможном разладе процесса и прогнозировании дальнейшего роста концентрации азота аммонийного с превышением ПДК. Рис. 5 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания азота аммонийного в поверхностных водах малых рек РТ (1990 – 2011гг.) Контрольные карты индивидуальных значений и скользящего размаха содержания азота нитритного говорят о стабильности процесса, как по разбросу, так и по среднему. Критерии серий и трендов не выполняются. Однако концентрация азота нитритного в поверхностных водах РТ в исследуемый период постоянно превышала ПДК. Следовательно, в ближайшее время концентрация азота нитритного сохранится на уровне выше ПДК. Таким образом, отмечаемая тенденция накопления минеральных форм азота на фоне высокой изменчивости их концентраций подтверждает преобладающую роль антропогенного фактора в трансформации режима рек РТ. Приоритетные загрязняющие вещества О преобладающей роли антропогенного фактора в формировании современного компонентного состава водной среды можно судить по уровню содержания и характеру пространственно-временной изменчивости таких приоритетных загрязняющих веществ, как фенолы, нефтяные углеводороды, соединения железа. Межгодовую изменчивость

концентраций перечисленных веществ позволяют проследить контрольные карты индивидуальных значений и скользящего размаха (рис. 7-8). Рис. 6 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания азота нитритного в поверхностных водах малых рек РТ (1990 - 2011 гг.) Анализ карты скользящего размаха (рис. 7) показал, что процесс находится в стабильном состоянии по разбросу и в нестабильном по среднему значению: имеется выход за контрольные границы первых трех точек. MR-карта иллюстрирует большую изменчивость содержания железа в реках РТ в период с 1991 по 2001 гг., X-карта указывает на значительное превышение ПДК в этот же период. С 2002 года концентрация железа в поверхностных водах РТ начала снижаться, однако она все еще превышает установленный уровень ПДК (0,1 мг/дм<sup>3</sup>). Более того на X-карте имеются многочисленные критерии серий и трендов: - 9 точек в зоне С или за ее пределами (по одну сторону от центральной линии) (12-20) - следовательно, возможно изменение среднего значения процесса в целом; - 6 точек монотонного роста или снижения, расположенные подряд (3-8) сигнализируют о сдвиге среднего значения процесса; - 2 из 3-х расположенных подряд точек попадают в зону А или выходят за ее пределы (1-3, 4-6, 8-10, 14-16, 17-19, 20-22) - это раннее предупреждение о начинающейся разладке процесса; Рис. 7 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания ионов железа в поверхностных водах малых рек РТ (1990 - 2011 гг.) - 4 из 5-ти расположенных подряд точек попадают в зону В или выходят за ее пределы (1-5, 12-16, 17-21) - то же, что и предыдущий критерий; - 8 точек подряд попадают в зоны А, В или выходя за пределы, по обе стороны от центральной линии без попадания в зону С (14-21) - свидетельствует о том, что выборочные средние значения оказываются распределены по бимодальному закону. Карта скользящего размаха на рис. 19 свидетельствует о стабильности процесса по размаху. Однако на протяжении всего периода наблюдений заметна высокая изменчивость показателя. Превышение ПДК (0,001 мг/дм<sup>3</sup>) наблюдалось с 1990 по 1996гг. и с 2007 по 2011 гг. Это связано с тем, что в период, с 1995 по 2006гг. не велись наблюдения на р. Степной Зай. Кроме того, имеются две точки из трех (номера шесть и восемь), лежащих в зоне А и выше, свидетельствующих о возможной разладке процесса по размаху. Анализ карты индивидуальных значений показал, что процесс находится в нестабильном состоянии: первая точка лежит за пределами контрольных границ. Имеются критерии серий: 2 точки из 3-х находятся в зоне А и за ее пределами (1-3, 7-9, 10-12) и 4 из 5-ти находятся в зоне В и за ее пределами (1-5, 7-11), следовательно процесс нарушен. Анализ контрольной карты скользящего размаха содержания нефтепродуктов в водной среде РТ показал, что процесс находится в статистически стабильном состоянии, характеризуется большим диапазоном разброса. Концентрация нефтепродуктов в поверхностных водах малых рек РТ стабильно превышает ПДК с 1993г. Рис. 8 - Карта индивидуальных значений и

скользящего размаха летучих фенолов в поверхностных водах малых рек РТ (1990 – 2011 гг.) Рис. 9 - Карта индивидуальных значений и скользящего размаха содержания нефтепродуктов в поверхностных водах малых рек РТ (1990 – 2011 гг.) На контрольной карте индивидуальных значений имеются выбросы за контрольные границы. Кроме того выполняются критерии: - 9 точек в зоне С или за ее пределами с одной стороны от центральной линии (точки 11-19) и 6 точек монотонного роста или снижения, расположенные подряд (точки 5-10), указывают на возможное изменение среднего процесса в целом; - 2 из 3-х расположенных подряд точек попадают в зону А или выходят за ее пределы (точки 1-3, 10-12) и 4 из 5-ти расположенных подряд точек попадают в зону В или выходят за ее пределы (точки 1-5, 16-20) говорят о намечаемой разладке процесса. В целом можно сделать вывод о том, что превышение ПДК фенолов и нефтепродуктов в поверхностных водах малых рек РТ является следствием высокой антропогенной нагрузки, а именно сброса сточных вод многочисленных химических и нефтехимических предприятий республики и их содержание в исследуемых реках продолжает превышать установленные нормативы, но постепенно начинает снижаться. Заключение Анализ многолетней режимной информации показал, что для исследуемых рек Татарстана характерно периодическое, достаточно значительное накопление в водной среде перечисленных загрязняющих веществ на фоне временной изменчивости их концентраций. В новом тысячелетии, особенно в последние годы, отмечается тенденция снижения концентрации по фенолам, нефтяным углеводородам, соединениям железа. Метод контрольных карт очень информативен для небольшого количества контролируемых параметров. Если же количество измеряемых признаков велико, как это обычно бывает при анализе объектов окружающей среды, то использование отдельных контрольных карт для каждого измеряемого признака приводит к большому объему графической информации и в общем случае, ее потере.