

Введение Малые реки считаются индикатором экологического состояния не только водосборных площадей, но и природно-экономических регионов в целом, что требует систематического обследования их состояния, использования современных методов обработки большого количества данных о составе их вод для принятия управленческих решений при прогнозировании дальнейшего состояния рек, водохозяйственном планировании, оценке экологической ситуации в местах выпуска сточных вод [1]. В целом, для большинства рек Среднего Поволжья характерно нарушение режима естественного стока, ухудшение качества воды в результате избыточного поступления биогенных элементов, загрязнения токсичными ингредиентами, а также заиливание наносами, состоящими из продуктов эрозии на территории водосбора и переработки берегов. Реки мелеют, а в летнюю межень могут и высохнуть, качество воды в них зачастую не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к использованию в народном хозяйстве в качестве объекта рекреации и питьевого источника [2]. Одной из важнейших задач современной экологии является построение статистических обобщений гидрохимических характеристик и их аномалий для акваторий поверхностных вод. Данные статистических обобщений гидрохимических характеристик необходимы при проведении долговременного мониторинга состояния поверхностных вод. Цель данной работы – статистический анализ многолетних данных по гидрохимическому составу малых рек Республики Татарстан для выявления закономерностей в изменении содержания загрязняющих веществ и оценки влияния антропогенных факторов на формирование качества поверхностных РТ. 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, 60м 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 [3]. 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. Для оценки влияния различных факторов на формирование химического состава поверхностных вод малых рек был применен метод главных компонент и кластерный анализ. Статистическая обработка полученных данных проводилась с помощью пакета прикладных систем Statistica 6.0 и MS Excel 2010. Результаты и их обсуждение

Методы многомерной статистики применяются для составления обобщенных показателей. При этом используются они в самых различных случаях [4]. В данном случае реальный экологический объект (поверхностные воды малых рек) представляется как многомерный вектор параметров, количественно определяемый матрицей средних значений компонентов и матрицей дисперсий-ковариаций (корреляцией). Мониторинг заключается в отслеживании всех изменений многомерного вектора во времени и принятии статистически обоснованных решений на ранних этапах изменений, что позволяет своевременно проводить необходимые корректирующие мероприятия.

Кластерный анализ В ходе нашего исследования была поставлена задача: разбить имеющуюся совокупность объектов (данные о загрязнении поверхностных вод) на отдельные группы-кластеры, таким образом, чтобы объекты, входящие в один кластер, имели сходство между собой больше, чем с объектами другого кластера. При этом схожесть объектов должна наблюдаться по многим признакам одновременно. Такая группировка в дальнейшем позволит содержательно интерпретировать различие в химическом составе воды. На первом этапе проводили описательный (дескриптивный) статистический анализ результатов. Теоретической предпосылкой такого усреднения являлось предположение, что вся вода принадлежит одной генеральной совокупности, разброс показателей обусловлен случайными отклонениями, которые могут быть оценены с использованием выборочных характеристик разброса (например, стандартных отклонений). Результаты исследования, а также кодировка исследуемых показателей загрязнения поверхностных вод приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Дескриптивная статистика гидрохимических показателей качества

поверхностных вод К о д Показатель Сред- нее значение Стандартное отклоне- ние 95%-ый доверительный интервал ПДК, мг/дм³ В1 Взвешенные вещества 33,94 13,80 26,59 – 41,29 0,75 В2 pH 7,88 0,14 7,80 – 7,95 6,5 – 8,5 В3 Растворенный кислород 10,08 0,86 9,62 – 10,54 Не менее В4 Насыщенный кислород 84,54 7,40 80,60 – 88,49 В5 Магний 25,17 7,14 21,36 – 28,97 40,0 В6 Хлориды 46,43 24,65 33,29 – 59,56 300,0 В7 Сульфаты 106,26 71,47 68,18 – 144,35 100,0 В8 Сумма ионов 559,36 109,84 500,83 – 617,89 - В9 Жесткость 5,81 1,47 5,02 – 6,59 10,0 В10 Гидрокарбонаты 251,62 42,73 228,85 – 274,39 В11 Кальций 75,03 21,33 63,67 – 86,40 180,0 В12 Окисленные бихроматы 25,40 2,60 24,02 – 26,78 30,0 В13 БПК₅ 3,03 0,70 2,66 – 3,40 4,0 В14 Азот аммонийный 0,68 0,57 0,38 – 0,99 0,50 В15 Азот нитритный 0,06 0,05 0,04 – 0,09 0,08 В16 Азот нитратный 1,62 1,36 0,90 – 2,35 40,0 В17 Фосфаты 0,18 0,18 0,08 – 0,27 0,05 В18 Кремнекислота 6,17 1,25 5,51 – 6,84 - В19 Фосфор 0,23 0,17 0,14 – 0,32 0 В20 Железо 0,31 0,10 0,26 - 0,37 0,1 В21 Медь 3,43 1,27 2,75 – 4,11 0,001 В22 Цинк 2,03 0,30 1,87 – 2,19 0,01 В23 Хром 4,15 1,14 3,54 – 4,75 0,07 В24 Фенолы 0,0015 0,0005 0,0012 – 0,0018 0,001 В25 Нефтепродукты 0,08 0,04 0,07 – 0,10 0,05 В26 СПАВ 0,03 0,01 0,02 – 0,04 0,5

Жирным выделены показатели, превышающие значения ПДК База данных представляет собой двумерную электронную таблица размером 16×26. По результатам содержания гидрохимических показателей в поверхностных водах малых рек были рассчитаны парные коэффициенты корреляции. Всего было рассчитано $(26 \times 26 - 26) / 2 = 325$ коэффициентов парной корреляции. В табл. 2 представлены статистически значимые (при уровне значимости $p=0,05$) коэффициенты корреляции. Таблица 2 - Коэффициенты парной корреляции гидрохимических показателей качества поверхностных вод РТ В3 – В4 0,99 В6 – В15 0,90 В8 – В9 0,97 В8 – В11 0,94 В9 – В11 0,94 В10 – В18 0,98 В10 – В26 0,90 В14 – В15 0,93 В14 – В19 0,90 В15 – В17 0,97 В15 – В19 0,98 В17 – В19 0,98 В18 – В26 0,95 В14 – В17 0,89 В1 – В20 0,86 В5 – В6 0,80 В5 – В9 0,83 В6 – В14 0,86 В6 – В17 0,80 В6 – В19 0,84 В7 – В11 0,87 В16 – В21 0,83 В16 – В24 0,86 В21 – В24 0,87 По результатам корреляционного анализа можно выделить 7 групп гидрохимических показателей качества поверхностных вод, которые имеют высокие коэффициенты парной корреляции (табл. 3). Таблица 3 - Группы наиболее коррелированных показателей Группа Показатели 1 Гидрокарбонаты 2 Кремнекислота, Азот нитритный Азот аммонийный, Фосфаты, СПАВ Нефтепродукты, Фенолы 3 Сумма ионов, Жесткость 4 Сульфаты, Ионы кальция 5 Ионы магния, Хлориды Далее построили вертикальную древовидную диаграмму классификации гидрохимических показателей в пробах поверхностных вод малых рек РТ, которая позволила выделить группы с однородными значениями показателей в многолетнем режиме наблюдений (рис. 1). По данным рисунка 1 можно выделить 7 кластеров гидрохимических показателей качества поверхностных вод (табл. 4). Таким, образом, сопоставив данные таблиц 3 и 4, можно сделать вывод о том, что выделенные кластеры гидрохимических

показателей качества поверхностных вод РТ достаточно четко отражают их естественные взаимосвязи. Далее построили вертикальную древовидную диаграмму, отражающую сходство химического состава поверхностных вод РТ (рис. 2). Кластерный анализ полученных данных позволил выделить 8 групп рек.

Рис. 1 - Дендрограмма иерархической классификации гидрохимических показателей в пробах поверхностных вод малых рек РТ за период 1990 – 2011 гг.

Таблица 4 - Состав кластеров гидрохимических показателей качества поверхностных вод малых рек РТ за период 1990 – 2011 гг. Номер кластера

Показатели	1	2	3	4	5	6	7
Сумма ионов	Гидрокарбонаты	Насыщенный кислород, сульфаты, ионы кальция	Взвешенные вещества, ионы магния, хлориды, ХПК	pH, растворенный кислород, жесткость, кремнекислота	БПК ₅ , ионы меди, железа, хрома	Азот аммонийный, азот нитритный, азот нитратный, фосфаты, нефтепродукты, СПАВ, летучие фенолы	Первая группа и вторая группы – реки Кубня и Меша соответственно.

Гидрохимические показатели воды этих рек в среднем одинаковы. Превышение ПДК отмечено по таким показателям, как сульфаты, фосфаты, соединения железа, меди, хрома, цинка, нефтепродукты. Это связано с расположением вблизи рек населенных пунктов, дорог, полей, сельскохозяйственных и животноводческих ферм. Третья группа – река Зай (створы наблюдений, расположенные выше гг.Альметьевск, Заинск и Лениногорск). Превышение ПДК отмечено по следующим показателям: взвешенные вещества, сульфаты, фосфаты, соединения железа, меди, хрома, цинка, азот аммонийный, фенолы. Вода в р.Зай относится к классу жесткой. Окисляемость воды в среднем составляет 5,92 мг/дм³. Это означает, что кислород содержится в воде в достаточном количестве, обеспечивая условия для дыхания гидробионтов.

Рис. 2 - Дендрограмма сходства химического состава поверхностных вод малых рек РТ за период с 1990 по 2011 гг. Четвертая группа – реки Берсут, Свияга (оба створа наблюдений) и Карла. Они отличаются высокими концентрациями взвешенных веществ (от 45,21 до 49,59 мг/дм³), соединений железа (от 0,32 до 0,42 мг/дм³) и меди (от 4,64 до 4,79 мг/дм³). Все эти превышения можно объяснить расположением рек вблизи промышленных сбросов филиалов ОАО "Татспиртпром" Мамадышского и Буинского спиртзаводов, т.е. средней антропогенной нагрузкой. Пятая группа – река Зай (створы наблюдений, расположенные ниже гг.Альметьевск, Заинск и Лениногорск). Вода в этой группе относится к классу жесткой. Значительное превышение ПДК в данных пунктах наблюдений отмечается по следующим загрязняющим веществам: азот аммонийный, азот нитритный, фосфаты, соединения хрома, легколетучие фенолы. Содержание хлорид-анионов составляет от 83,66 до 90,29 мг/дм³, что указывает на загрязненность речной воды бытовыми сточными водами, однако, ПДК по этому параметру не превышен. Таким образом, приняв во внимание результаты анализа третьей и пятой групп рек, можно сделать вывод о том, что водосборные площади реки Зай подвержены значительным

загрязнениям из-за близости к промышленно развитым городам Заинск, Альметьевск и Лениногорск, следовательно, отличаются высокой антропогенной нагрузкой. Шестую группу образуют реки Иж и Мензеля, протекающие по территории Прикамского региона РТ. Гидрохимические показатели воды этих рек в среднем одинаковы. Загрязняющие вещества поступают в реки в основном со сточными бытовыми водами. Река Вятка и река Казанка выделены особо и отнесены к кластерам номер семь и номер восемь соответственно. Река Вятка отличается от остальных исследуемых рек наименьшим превышением ПДК загрязняющих веществ, в частности незначительно превышены концентрации железа, меди, хрома. В реке Вятка отмечается наименьшее содержание взвешенных веществ, ионов магния, кальция, хлоридов, гидрокарбонатов, азота нитритного и азота нитратного по сравнению с другими реками РТ. Жесткость воды в реке составляет 3,45 мг/дм³, что позволяет отнести реку к классу средней жесткости. Значительное превышение ПДК сульфатов, суммы ионов, ионов меди, нефтепродуктов, а также повышенная жесткость (8,80 мг/дм³) отличает реку Казанка от других рек нашей республики. Это объясняется сбросами в реку отходов промышленного производства многочисленными предприятиями города Казань, в том числе филиалов ОАО "Генерирующая Казанская компания" Казанские ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3, МУП «Водоканал» и др. Метод главных компонент Наиболее информативным методом, отражающим пространственное распределение показателей загрязнения поверхностных вод малых рек, является метод главных компонент, позволяющий снизить размерность исходной матрицы данных и выделить приоритетные показатели, которые оказывают наибольшее влияние на качество исследуемой среды. Анализ массива данных при помощи МГК проводили по 26 переменным. По графикам проекций многомерного пространства на ГК (графикам счетов) можно выделить группы показателей, характерные для различных географических регионов РТ. На графиках нагрузок соответствующих компонент выделены наиболее значимые для модели переменные. В связи с тем, что гидрохимические показатели на графике нагрузок располагаются по квадрантам в соответствии с их содержанием в определенных реках, оба графика анализировали неразрывно друг от друга (рис. 3). Для описания основных зависимостей в структуре данных достаточно 4 главных компонент (ГК), объясняющих 84,37% общей дисперсии. Первые две ГК объясняют 64,26% общей дисперсии. Первая ГК, на которую приходится 49,75% общей дисперсии, характеризуется тесной положительной связью с БПК₅, азотом аммонийным, фосфатами, летучими фенолами, ионами магния, доминирующими в реке Степной Зай (створы ниже г. Альметьевска и выше г. Заинска), а также с азотом нитритным и кремнекислотой в створе р. Степной Зай выше г. Лениногорска. Рис. 3 - График нагрузок и счетов ГК1-ГК2 (наблюдения 2011 г.) Менее значима вторая ГК, на долю которой приходится 14,51% общей дисперсии, она положительно связана с содержанием ионов меди

в р. Мензеля и отрицательно с содержанием растворенного кислорода в р. Казанка. Продолжим изучение, построив график старших нагрузок ГК 3 – ГК 4 (рис. 4). На направление третьей ГК наибольшее влияние оказывает концентрация сульфатов в р. Казанка. Четвертая ГК задана значениями концентрации железа в р. Вятка. Аналогичным образом были проанализированы данные мониторинга поверхностных вод РТ за период с 1990 по 2010 гг. В качестве примера приведены графики счетов и нагрузок по данным наблюдений за 1990 г. (рис. 5, 6). Рис. 4 - Графики нагрузок и счетов ГК3-ГК4 (наблюдения 2011 г.) Первая ГК определяется содержанием меди, нефтепродуктов, летучих фенолов, органического вещества по ХПК, ионов цинка в поверхностных водах р. Кубня. Обратно коррелируют с ними содержание азота нитратного. Вторая ГК задана содержанием азота нитритного, суммы ионов (положительное направление) и взвешенных веществ (отрицательное направление). На направление третьей ГК наиболее сильно влияет гидрокарбонатов в р. Кубня и кремнекислоты в р. Свияга. Четвёртая ГК задана содержанием СПАВ в р. Берсут и фосфатов в р. Меша. В общем, для рассматриваемых рек, за исключением р. Вятка, можно выделить пять приоритетных показателей загрязненности водной среды – это БПК₅, азот нитритный, азот аммонийный, соединения меди и нефтяные углеводороды. Кроме того, для р. Казанка к перечню приоритетных загрязняющих веществ можно добавить и сульфаты. Наиболее широк список загрязняющих веществ для р. Степной Зай, который включает, кроме вышеназванных, летучие фенолы. Следует отметить, что загрязнение летучими фенолами характерно также для малых рек соседних республик [5]. Рис. 5 - Графики нагрузок и счетов ГК 1- ГК 2 (наблюдения 1990г.) Результаты анализа МГК в исследуемый период с 1990 по 2011гг., а именно содержание приоритетных загрязняющих веществ в поверхностных водах РТ, показали, что многие реки на территории РТ продолжают испытывать большую хозяйственную нагрузку: это районы Закамья, Предкамья, юг левобережья Свияги. Благодаря продолжающемуся антропогенному воздействию происходит трансформация компонентного состава водной среды и изменение ее качества. Несколько иной перечень загрязняющих веществ для наименее грязной из всех исследуемых рек РТ – р. Вятка. Он включает в основном соединения железа. Рис. 6 - Графики счетов и нагрузок ГК 3- ГК4 (наблюдения 1990г.) Подводя итоги анализа компонентного состава поверхностных вод Республики, можно сделать вывод о том, что в последние годы, по-видимому, в результате усиления природоохранной деятельности, в ряде рек (р. Карла, р. Берсут) качество водной среды улучшилось. Данные реки стали соответствовать классу «очень загрязненные». К этому же классу были отнесены рр. Кубня, Меша, Свияга. Данные о степени загрязненности исследуемых рек РТ приведены в табл. 5. Таблица 5 - Пространственная изменчивость степени загрязненности водной среды рек Татарстана Река Степень загрязненности 1990 – 2000 гг. 2001 – 2011

гг. Класс и разряд Состояние Класс и разряд Состояние Свияга 4а Грязная 3б
Переход от грязной к очень загрязненной Карла 4а Грязная 3б Переход от
грязной к очень загрязненной Меша 4а Грязная 3б Переход от грязной к очень
загрязненной Кубня 4а Грязная 3б Очень загрязненная Берсут 4а Грязная 3б
Переход от грязной к очень загрязненной Казанка 4а Грязная 4а Грязная
Степной Зай 4а Грязная 4а Грязная Вятка 3а Загрязненная 3а Загрязненная Иж 4
Грязная 4 Грязная Однако реки, наиболее подверженные антропогенному
воздействию (р. Казанка в черте г. Казань, р. Степной Зай в районе г.
Альметьевск, р. Свияга в районе г. Буинск) продолжают оставаться грязными.
Заключение Таким образом, проведенный анализ состава поверхностных вод РТ
в период с 1990 по 2011 гг. позволил наглядно проиллюстрировать
пространственно-временную изменчивость показателей загрязнения водной
среды. Поверхностные воды являются сложным и многомерным явлением,
трудность оценки качества которого заключается именно в выборе показателей,
за которыми необходимо осуществлять наблюдение при проведении
мониторинга. Поэтому необходима оптимизация показателей, учитывающая
локальные особенности формирования качества вод. С этой задачей наилучшим
образом справляется метод главных компонент, который дает возможность
выявить закономерности изменений состава поверхностных вод, подверженных
антропогенному воздействию и прогнозировать состояние экосистемы