

УДК 556.551 (470.55)

DOI 10.37279/2413-1725-2021-7-2-117-133

СТРУКТУРА ИЗМЕНЧИВОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ В ВОДОХРАНИЛИЩЕ ОЗЕРНОГО ТИПА

Нохрин Д. Ю.¹, Дерхо М. А.², Мухамедьярова Л. Г.², Живетина А. В.²

¹ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия

²ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный аграрный университет», Троицк, Россия

E-mail: derkho2010@yandex.ru

Гидрохимический состав воды в водохранилище озерного типа зависит от года исследований, сезона года и створа. В паводковый и ливневый период большая часть компонентов воды изменяется, не превышая нормативов для вод рыбохозяйственного назначения, за исключением железа (в 2,0–7,3 раза), меди (в 14,0–45,0 раз), марганца (в 2,0–4,0 раза), цинка (в 2,0–5,0 раз), никеля (в 1,1–2,0 раза) и свинца (в 1,2–1,7 раза). Полная изменчивость гидрохимического состава воды, оцениваемая методом неограниченной техники анализа главных компонент (РСА), на 71,4 % зависит от сезона года. При использовании метода ограниченной техники анализа избыточности (RDA) в модели с одним регрессором статистически значимой является модель «Сезон». В модели с учётом года исследований, сезона и створа сезон года на 74,3 % объясняет вариабельность признаков, год исследований – на 11,1 % и расположение створа – на 1,9 %. Ранжирование показателей воды по доле необъяснённой изменчивости их концентраций при помощи методов в качестве приоритетных параметров выделить марганец, гидрокарбонаты, свинец и алюминий и рН, уровень которых не зависит от учитываемых признаков.

Ключевые слова: водохранилище озерного типа, вода, гидрохимические показатели, структура изменчивости.

ВВЕДЕНИЕ

Качество и экологическая безопасность воды является одним из важнейших факторов, определяющих состояние окружающей среды, её пригодность для использования в промышленности, сельском хозяйстве, бытовых и рекреационных целях, а также влияющих на здоровье человека [1, 2]. Конечно, Россия богата водными ресурсами. Однако в условиях их активного использования в различных отраслях промышленности экологическое состояние, особенно, поверхностных источников пресной воды, чаще всего, не удовлетворительное. Поэтому сохранение и поддержание качества водных ресурсов является не только одной из важных, но и сложных экологических проблем, так как в последние годы наблюдается планомерный рост антропогенной нагрузки на объекты окружающей среды. Так, основными загрязнителями пресных водоемов являются промышленные и бытовые сточные воды, ливневые и паводковые стоки с сельскохозяйственных угодий и т.д. При этом качество воды существенно зависит от количества и вида сбрасываемых загрязнителей, способности воды самоочищаться и деградировать [3].

Исходя из того, что водные ресурсы расположены на территории России несбалансировано, было создано большое количество искусственных водоемов (водохранилищ), расположенных по руслу, в основном, малых и средних рек. В них сосредоточен существенный запас пресной воды, позволяющий обеспечивать технологические процессы различных промышленных предприятий, в том числе гидроэнергетики и рыбохозяйств, питьевые нужды городов и городских поселений, полив сельскохозяйственных угодий, проведение противопаводковых мероприятий и т.д. Водохранилища испытывают, как и другие водные источники, природные и антропогенные воздействия, что определяет временные и пространственные изменения показателей качества воды, а также их комбинации [4, 2]. К природным факторам относят геологическую структуру земной коры, сезонные различия в объеме притока и стока, климатические особенности, осадки, цикл роста биоты и т.д. [5]. Среди антропогенных источников важную роль играют промышленные предприятия, специфика которых определяет состав, вид и количество загрязнителей, расположение источников загрязнения, а также сточные воды муниципальных очистных сооружений. Оценка комплекса вышеперечисленных факторов и явлений, понимание их приоритетности в формировании качества воды важно не только для понимания процессов, происходящих в водной экосистеме, но и разработке мероприятий по улучшению её экологического состояния, проведения мониторинговых исследований.

Для оценки экологического состояния поверхностных вод используют методы качественного и количественного анализа, предусматривающие выявление источников загрязнения путем нахождения взаимосвязей в мониторинговых данных статистическими методами или путем анализа физико-химических характеристик проб воды [5, 6]. Так, важную роль при оценке качества воды играют гидрохимические показатели, позволяющие составить представление о точечных и неточечных источниках загрязнения водоема, отслеживать изменения в загрязнении воды, определить факторы, наиболее значимо влияющие на пространственно-временные изменения ряда показателей качества воды, оценить градиент загрязнения по акватории водоема, определить совокупный эффект загрязнения.

В данном исследовании представлены результаты качественного и количественного анализа гидрохимических данных с целью выявления факторов, определяющих пространственные и временные изменения физико-химических параметров воды на примере водохранилища озерного типа – Южноуральского водохранилища Челябинской области.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Южноуральское водохранилище является резервуаром озерного типа, расположенного в лесостепной зоне Челябинской области, имеет площадь зеркала 18,2 км², среднюю и максимальную глубину воды 3,9 и 12,2 м соответственно. Полезный объем резервуара – 61,7 млн. м³. Водохранилище является важным источником воды для системы оборотного водоснабжения Южноуральской ГРЭС и хозяйственно-питьевого и производственного водоснабжения близ лежащих территорий с 1952 года. Кроме этого водохранилище используется для

рыбохозяйственных и рекреационных целей. Водосбор водохранилища достигает площади 4750 км² с двумя основными притоками: р. Увелька и р. Кабанка. Водораздел водохранилища имеет умеренно континентальный климат со средним количеством осадков 350–450 мм в год, из которых 75–78 % приходится на период с мая по октябрь [7].

Для оценки качества воды в водохранилище брали её пробы со среднего уровня весной (апрель), летом (июль) и осенью (сентябрь) в 2019 и 2020 годах в первую неделю месяца в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 [8]. Весенние пробы воды имели код В, летние – Л и осенние – О. Для их отбора было выбрано три створа. Первый створ (1) – мелководное верховье (глубина от 2 до 4 м; второй створ (2) – центральная часть (глубина от 5 до 7 м) и третий створ (3) – приплотинная часть (глубина до 12,2 м).

Показатели качества воды определены в ООО «Троицкий водоканал водоснабжение» (г. Троицк, Челябинская область) с использованием стандартных аналитических методов (ГОСТ, ПНД Ф). Анализ проб воды предусматривал определение следующих параметров: рН (ПНД Ф 14.1:2:3:4.121–97), гидрокарбонаты (ГОСТ 31957 – 2012), хлориды (ПНД Ф 14.1:2:3.96–97), сульфаты (ПНД Ф 14.1:2.159–2000), калий, натрий, кальций, магний (ГОСТ 31869–2012); алюминий (ГОСТ 18165–2014); железо, хром (VI), марганец, никель, медь, цинк, кадмий, свинец (ПНД Ф 14.1:2:4.139–98), фторидов (ПНД Ф 14.1:2:3:4.179–2002) [9–16].

Статистический анализ полученных данных проводили с использованием двух многомерных методов: неограниченной техники анализа главных компонент (Principal component analysis – PCA) и ограниченной техники анализа избыточности (Redundancy analysis – RDA). В PCA определение числа необходимых и достаточных факторов проводили с использованием критериев Кэттелла и «сломанной трости» [17]. Статистическую значимость главных компонент (ГК) оценивали рандомизационной процедурой Монте-Карло ($n=999$), а значимость вклада показателей в ГК – по корреляции Пирсона между показателем и его нагрузкой на ГК. В RDA в качестве предикторов задавались последовательно годы (2019, 2020), сезоны (весна, лето, осень) и створ водоёма (1 – верховье, 2 – центральная часть, 3 – приплотинная часть), а также все эти факторы одновременно. Из них формировали матрицу фиктивных переменных (контрастов), указывающих на наличие (1) или отсутствие (0) данного номинального предиктора в строке. Статистическую значимость всей многомерной регрессии и отдельных осей оценивали в рандомизационном варианте дисперсионного анализа ($n=999$), а значимость вклада показателей в ось – по корреляции Пирсона между показателями и столбцами v -матрицы промежуточных результатов RDA. Расчёты выполнены в пакете *vegan* (version 2.5-7 [18]) для программно-статистической среды R (version 4.0.3 [19]), а графические построения – в пакетах *PAST* (version 4.05 [20]) и *TrX* (version 1.5 [21]). Статистически значимыми считали эффекты при $P \leq 0,05$, полезными для обсуждения – при $P \leq 0,10$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку вода из Южноуральского водохранилища используется для рыбохозяйственных целей, то она должна соответствовать требованиям по качеству воды для водных объектов рыбохозяйственного значения [22]. Они из всех нормативных документов для воды в России являются одними из самых «жестких». Данные по химическому составу воды в Южноуральского водохранилище приведены в таблице 1. Их анализ показывает, что такие показатели, как значение рН, гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты, калий, натрий, кальций, магний, фториды, алюминий, хром VI и кадмий во всех исследованных пробах воды в 2019 и 2020 гг. соответствуют требованиям [22], хотя и резко изменялись в период весеннего половодья. Однако концентрация железа и меди, не зависимо от года исследований, сезона года и створа, всегда превышала ПДК_{вр} в 2,0–7,3 и 14,0–45,0 раз соответственно, что свидетельствует о наличии постоянных источников загрязнения воды данными металлами. Уровень марганца и цинка был избыточен в пробах воды, по сравнению с ПДК_{вр} [22] в весенне-летний период, а никеля и свинца в весенний, что сопряжено с их попаданием в резервуар в составе паводковых и ливневых стоков.

Паводковый прирост уровня химических компонентов в воде специфичен для всех поверхностных водных источников [5].

Однако на качество воды в водохранилище даже во время паводков влияет множество факторов [5]. Поэтому для выявления закономерностей варьирования гидрохимических показателей использовали две многомерные техники. РСА – наиболее популярная ординационная (проекционная) техника, призванная объяснить дисперсию набора наблюдаемых переменных с помощью небольшого числа их линейных комбинаций – главных компонент [23]. При этом анализируется одна матрица ковариаций или корреляций, в которой все показатели рассматриваются равноценными и на их совместное варьирование не накладывается никаких ограничений. Поэтому РСА называют неограниченной (unconstrained) техникой, а поскольку обнаруженные ГК часто используются экологами для обнаружения градиентов средовых показателей, данную технику относят также к методам непрямого градиентного анализа [23]. Нами техника РСА использовалась для анализа структуры полной изменчивости показателей. RDA – менее известная техника, которая объединяет идеи РСА и регрессионного анализа. В ней рассматриваются две неравноценные матрицы данных: матрица независимых показателей – регрессоров и матрица зависимых от них показателей – откликов. В ходе анализа объясняется не вся присущая интересующему набору показателей изменчивость, а только её часть, ограниченная набором регрессоров. Поэтому RDA называют ограниченной (constrained) техникой, а поскольку градиенты средовых показателей можно задавать в виде регрессоров напрямую, экологи относят данную технику к методам прямого градиентного анализа [24]. Нами техника RDA использовалась для вычленения изменчивости гидрохимических показателей, определяемой годом, сезоном и положением створа в водохранилище.

СТРУКТУРА ИЗМЕНЧИВОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ ...

Таблица 1

Ионный и элементный состав воды (мг/дм³) водохранилища в 2019-2020 гг.

Показатели	Сезон								
	Весна			Лето			Осень		
Створ	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Код	В1	В2	В3	Л1	Л2	Л3	О1	О2	О3
2019 г.									
<i>pH</i>	7,14	7,45	7,49	8,00	8,20	8,50	8,97	8,72	8,57
гидрокарбонаты	145,60	148,60	170,80	274,60	258,70	255,10	234,00	240,10	250,00
хлориды	86,50	76,30	74,50	20,60	32,60	34,00	27,90	34,30	35,80
<i>сульфаты</i>	81,70	76,30	72,10	48,30	42,10	42,00	56,70	50,30	49,70
калий	5,20	6,30	6,70	16,30	17,20	18,90	8,10	8,90	9,20
<i>натрий</i>	29,60	30,10	33,00	69,40	75,20	80,30	39,80	42,30	44,20
кальций	36,90	39,80	40,70	69,00	88,00	90,00	51,90	46,30	56,00
магний	18,30	19,20	21,40	27,20	27,70	31,50	22,50	24,60	27,10
фториды	0,66	0,57	0,54	0,49	0,46	0,42	0,34	0,30	0,30
алюминий	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-
хром VI	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	-	-	-
марганец	0,10	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
железо	0,54	0,54	0,47	0,30	0,27	0,23	0,24	0,20	0,20
никель	0,01	0,01	0,02	0,006	0,006	0,01	-	-	-
медь	0,032	0,038	0,045	0,017	0,02	0,027	0,015	0,017	0,02
цинк	0,04	0,04	0,05	0,02	0,02	0,03	0,004	0,004	0,01
кадмий	0,004	0,004	0,005	0,001	0,001	0,001	-	0,001	0,001
свинец	0,009	0,008	0,008	0,005	0,005	0,006	0,006	0,004	0,004
2020 г.									
<i>pH</i>	7,17	7,93	7,96	8,09	8,20	8,30	8,88	8,70	8,45
гидрокарбонаты	210,30	240,10	243,90	278,20	264,80	261,20	252,30	264,00	270,00
хлориды	64,50	50,30	49,80	27,80	23,20	15,60	32,40	30,20	26,40
<i>сульфаты</i>	82,80	80,00	80,00	44,60	42,30	40,60	61,20	60,00	58,00
калий	4,20	6,60	7,90	18,60	18,90	20,30	11,90	12,30	13,40
<i>натрий</i>	34,90	39,80	40,20	76,90	80,00	88,10	47,00	52,30	53,00
кальций	35,90	36,10	37,90	72,30	84,00	97,60	46,30	54,20	61,00
магний	15,80	17,60	20,80	30,00	32,10	34,30	22,00	22,20	24,8
фториды	0,69	0,56	0,54	0,49	0,45	0,45	0,39	0,38	0,37
алюминий	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	-
хром VI	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,005	0,004	0,003
марганец	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,023	0,01	0,01	0,01
железо	0,73	0,62	0,60	0,38	0,32	0,28	0,23	0,21	0,20
никель	0,011	0,011	0,013	0,005	0,007	0,008	-	-	-
медь	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,014	0,014	0,02
цинк	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,004	0,006	0,007
кадмий	0,004	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
свинец	0,01	0,007	0,008	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,005

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК_{вр} [22]

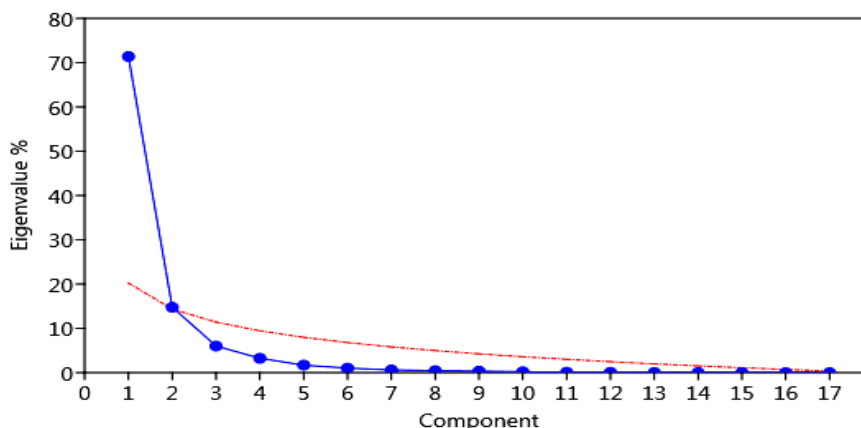


Рис. 1. Выделение наиболее информативных компонент по критериям «каменистой осыпи» Кэттелла (сплошная линия) и «сломанной трости» (пунктирная линия).

Полная изменчивость гидрохимического состава воды в водохранилище.

Согласно графическому критерию «каменистой осыпи» Кэттелла «на горе» находились только 2 ГК, тогда как остальные попали в «осыпь» остаточной изменчивости (рис. 1).

Критерий «сломанной трости» на случайное разбиение, также отсёк в качестве нетривиальной изменчивости 2 первые ГК. Таким образом, необходимым и достаточным было выделение двух первых главных компонент, объясняющих в сумме 86,2 % общей дисперсии показателей. Информация по этим ГК представлена на рис. 2 и в табл. 1.

Из них видно, что статистически значимой была только первая ГК, которая объясняла 71,4 % общей изменчивости химического состава. Сильные и высоко статистически значимые нагрузки на неё дали все без исключения показатели. Как видно из биплота рис. 2, по данной компоненте разделялись весенние пробы (справа) от летних и осенних (слева). В направлении весенних проб вытянуты векторы показателей, концентрации которых в этот сезон были выше, это: хлориды, сульфаты, а также все микроэлементы. Для весенних и летних проб, напротив, более велики концентрации гидрокарбонат-ионов и катионов калия, натрия, магния, кальция, а также величина водородного показателя.

Вдоль ГК проявились небольшие различия между летними и осенними пробами, но в нашем наборе данных они не были статистически значимыми ($P=0,626$).

Таким образом, из полной изменчивости химического состава воды водохранилища РСА позволил надёжно выделить лишь фактор сезонной специфики. Поэтому для оценки влияния года и расположения створа, а также для

уточнения оценки вклада сезона, данные были проанализированы техникой анализа избыточности.

Таблица 2

**Результаты анализа главных компонент химического состава воды
Южноуральского водохранилища**

Параметры воды	Главный компонент 1 (ГК 1 – сезон года)		Главный компонент 2 (ГК 2 – год исследований)		Кумулятивная доля объяснённой дисперсии
	Нагрузка	<i>P</i>	Нагрузка	<i>P</i>	
рН	-0,863	<0,001	-0,390	0,109	0,898
гидрокарбонаты	-0,827	<0,001	0,122	0,629	0,699
хлориды	0,936	<0,001	-0,097	0,701	0,885
сульфаты	0,909	<0,001	-0,336	0,173	0,939
фториды	0,855	<0,001	0,408	0,092	0,897
кальций	-0,715	0,001	0,665	0,003	0,953
магний	-0,776	<0,001	0,568	0,014	0,925
натрий	-0,701	0,001	0,699	0,001	0,980
калий	-0,757	<0,001	0,628	0,005	0,967
алюминий	0,838	<0,001	0,151	0,549	0,725
железо	0,909	<0,001	0,169	0,501	0,854
хром VI	0,889	<0,001	0,213	0,396	0,835
цинк	0,878	<0,001	0,237	0,343	0,827
кадмий	0,970	<0,001	0,116	0,646	0,954
свинец	0,849	<0,001	0,074	0,772	0,727
медь	0,878	<0,001	0,206	0,411	0,813
марганец	0,774	<0,001	0,347	0,158	0,719
никель	0,833	<0,001	0,467	0,051	0,912
Объясняемая дисперсия, %	71,4		14,8		–
<i>P</i>	<0,001		0,626		–

Примечание: здесь и далее жирным шрифтом выделены статистически значимые и близкие к ним эффекты ($P \leq 0,10$).

Год. Поскольку в анализе были данные только по двум годам, в ходе RDA была выделена только одна разделяющая их ось, которая объясняла 11,1 % общей дисперсии показателей ионного и микроэлементного состава. Она не была статистически значимой: $F_{(1/16)}=2,01$; $P=0,154$. Далее будет показано, что различия по годам всё-таки имеются, однако лишь во взаимодействии с сезонным фактором. Возможно, на более длительных временных отрезках годовая специфика проявляется ярче, однако в нашем случае её вклад оказался низким.

Сезон. Модель с включением в качестве регрессоров сезонов оказалась высоко статистически значимой ($F_{(2/15)}=21,73$; $P<0,001$) и объясняла 74,3 % дисперсии. При этом первая ось, разделяющая преимущественно весенние пробы от летних была высоко статистически значимой ($F_{(1/15)}=40,47$; $P<0,001$), а вторая, разделяющая

летние пробы от весенних, может интерпретироваться как тенденция ($F_{(1/15)}=2,99$; $P=0,059$). Сезонные особенности будут рассмотрены ниже, поскольку выделенные здесь оси были идентичны осям, полученным в полном варианте RDA с учётом всех трёх факторов.

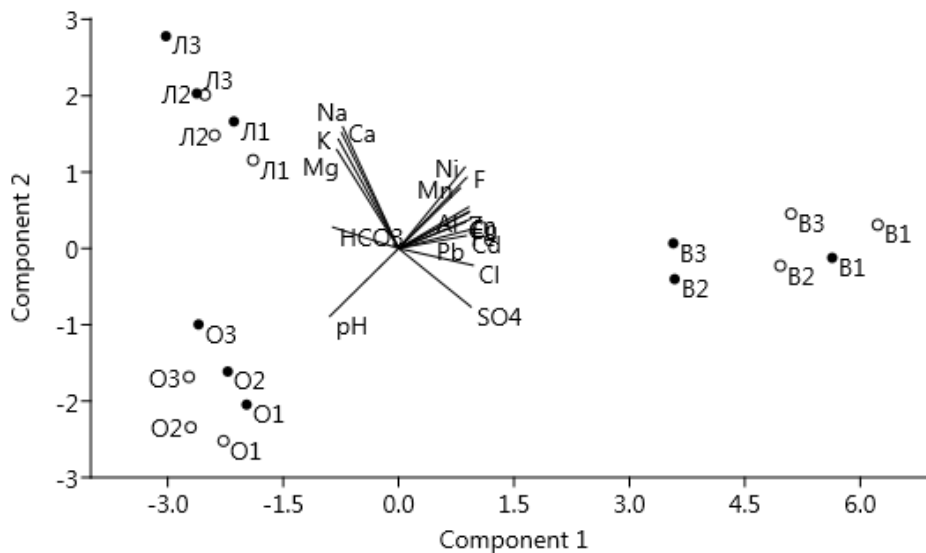


Рис. 2. Показатели химического состава воды водохранилища и коды проб в пространстве двух первых компонент: component 1 – сезон года, component 2 – год следований

Створ. Модель с включением в качестве регрессоров 3-х створов была статистически незначимой ($F_{(2/15)}=0,14$; $P=0,947$) и объясняла лишь 1,9 % общей дисперсии. Таким образом, на фоне годовых и особенно сезонных изменений, различия между химическим составом проб верховья, центральной и приплотинной частей водохранилища оказались крайне низки.

Год, Сезон, Створ. Поскольку между факторами возможны взаимодействия, для более точной оценки их вклада необходим их совместный анализ. Результаты такого RDA представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Модель с учётом всех трёх факторов была высоко статистически значимой: $F_{(5/12)}=16,57$; $P<0,001$. Она показала, что эти факторы определяют в сумме 87,3 % изменчивости химического состава воды водохранилища. В рамках этой модели значимыми оказались и вклад регрессора «Год» ($F_{(1/12)}=10,57$; $P=0,006$), и вклад сезонных регрессоров ($F_{(1/12)}=57,89$; $P<0,001$ и $F_{(1/12)}=12,62$; $P=0,007$), но не регрессоров створа ($F_{(1/12)}=1,30$; $P=0,255$ и $F_{(1/12)}=0,46$; $P=0,602$).

Таблица 3
 Результаты анализа избыточности химического состава воды водохранилища

Показатель	Ось 1		Ось 2		Кумулятивная доля объяснённой дисперсии		
	Наг-рузка	<i>P</i>	Наг-рузка	<i>P</i>	Ось 1	Ось 1-2	Ось 1-7
Регрессоры							
Год	0,315	0,203	-0,581	0,011	–	–	–
Сезон							
- весна	-0,881	<0,001	0,110	0,663	–	–	–
- лето	0,722	<0,001	0,627	0,005	–	–	–
- осень	0,159	0,529	-0,737	<0,001	–	–	–
Створ							
- 1	-0,120	0,635	-0,164	0,516	–	–	–
- 2	-0,003	0,991	0,031	0,904	–	–	–
- 3	0,123	0,626	0,133	0,598	–	–	–
Отклики							
pH	0,639	0,004	-0,402	0,098	0,408	0,569	0,841
HCO ₃ ⁻	0,871	<0,001	-0,207	0,411	0,759	0,802	0,804
Cl ⁻	-0,921	<0,001	0,160	0,527	0,848	0,874	0,893
SO ₄ ²⁻	-0,897	<0,001	-0,260	0,297	0,805	0,872	0,979
F ⁻	-0,583	0,011	0,303	0,221	0,340	0,432	0,946
Ca ²⁺	0,866	<0,001	0,446	0,064	0,750	0,949	0,951
Mg ²⁺	0,878	<0,001	0,377	0,123	0,771	0,913	0,942
Na ⁺	0,907	<0,001	0,371	0,130	0,823	0,961	0,993
K ⁺	0,932	<0,001	0,310	0,210	0,868	0,964	0,974
Al	-0,626	0,005	0,017	0,948	0,391	0,392	0,878
Fe	-0,711	<0,001	0,119	0,638	0,506	0,520	0,962
Cr	-0,746	<0,001	0,348	0,157	0,557	0,678	0,910
Zn	-0,764	<0,001	0,438	0,069	0,583	0,775	0,917
Cd	-0,833	<0,001	0,207	0,409	0,694	0,737	0,927
Pb	-0,656	0,003	-0,066	0,794	0,430	0,434	0,797
Cu	-0,752	<0,001	0,361	0,142	0,566	0,696	0,973
Mn	-0,582	0,011	0,329	0,183	0,339	0,447	0,743
Ni	-0,605	0,008	0,507	0,032	0,366	0,623	0,969
Объясняемая дисперсия, %	79,1%		7,4%		–	–	–
<i>P</i>	<0,001		0,089		–	–	–

Вдоль первой оси проявились сезонные различия между весенними и летними пробами ($F_{(1/12)}=74,17$; $P<0,001$). Как видно из рис. 3, для весенних проб были характерны более высокие концентрации хлоридов и сульфатов, тогда как для летних – гидрокарбонатов, кальция и натрия. Несмотря на статистически значимую корреляцию с первой осью всех без исключения показателей (первый столбец табл. 3), вклад микроэлементов в общую изменчивость был крайне мал, тогда как

определяющими структуру гидрохимической изменчивости являлись главные ионы и особенно анионы. Это видно по расположению анионов по краям ординационной диаграммы рис. 3, а микроэлементов – в центральной части, близкой к точке начала координат (0, 0).

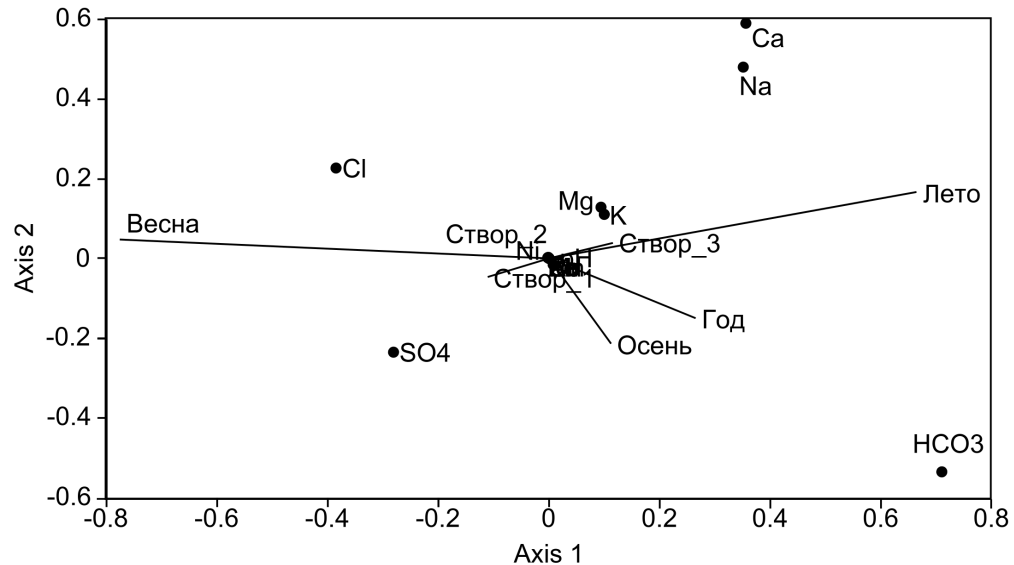


Рис. 3. Показатели химического состава воды водохранилища в пространстве двух первых осей анализа избыточности: Axis 1 – ось 1 (весна – лето); Axis 2 – ось 2 (лето – осень).

Вдоль второй оси наблюдалась тенденция к различиям между летними и осенними пробами с учётом годовой специфики ($F_{(1/12)}=7,16$; $P=0,089$). Её обеспечил небольшой набор показателей, преимущественно: pH, Ca^{2+} , Zn, Ni.

В целом анализ избыточности подтвердил результаты анализа главных компонент о ведущей роли сезонного фактора в структуре изменчивости ионного и микроэлементного состава воды водохранилища. Однако также он позволил оценить и вклад в эту изменчивости других рассмотренных факторов. Полученные результаты позволяют выстроить следующую иерархию факторов, определяющих состав воды: 1) Сезон (особенно различия между весенними и летними пробами) – около $\frac{3}{4}$ изменчивости (74,3 %), 2) Год – около 1/10 изменчивости (11,1 %), 3) внутриводоёмная изменчивость между створами – около 1/50 (1,9 %). Поскольку в дизайне исследования отсутствовал зимний сезон, а также весьма существенный внутриводоёмный фактор «Глубина» полученные оценки являются приблизительными. Тем не менее соотношение рассмотренных факторов в структуре гидрохимической изменчивости должно остаться близким и при более полных исследованиях.

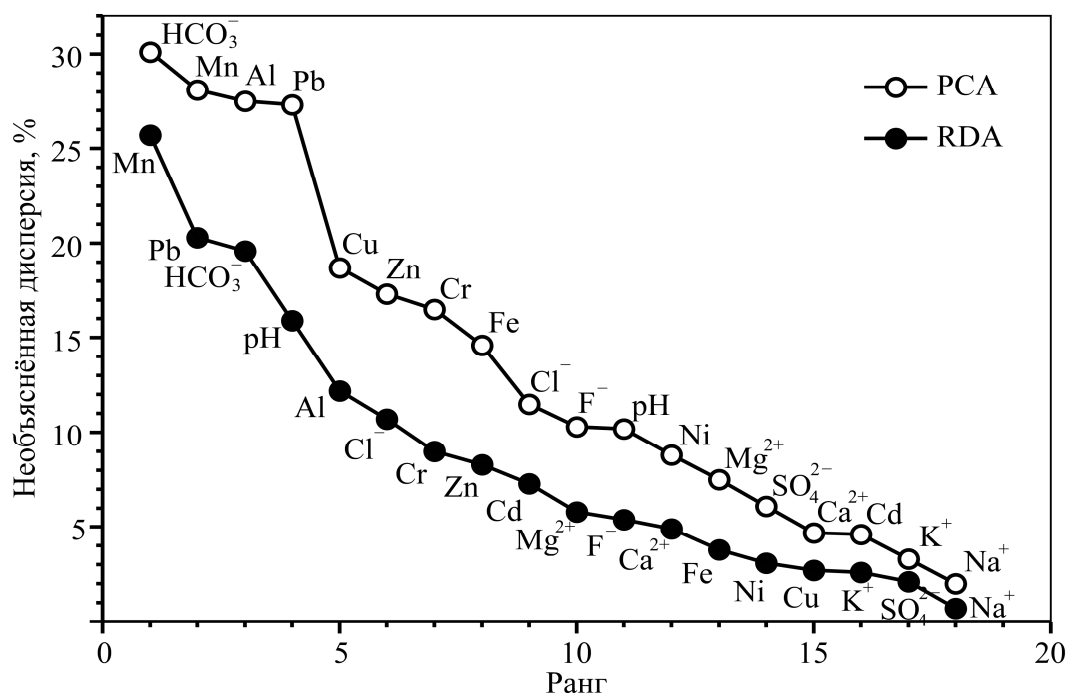


Рис. 4. Ранжирование химических показателей по доле необъяснённой изменчивости варьирования концентраций в водохранилище по результатам анализа главных компонент (PCA) и анализа избыточности (RDA).

Необъяснённая изменчивость гидрохимических показателей. Ранее нами было показано, что важным источником информации экологического содержания может быть не только объясняемая какими-либо факторами изменчивость показателей, но и, напротив, – необъяснённая изменчивость [25, 26]. Обычно при изучении многокомпонентных систем исследователи стараются контролировать наиболее важные и/или интересующие факторы для их характеристики по всему комплексу показателей. Со статистической точки зрения такие факторы выступают или непосредственно в роли изучаемых регрессоров, объясняющих поведение показателей, или в роли ковариат, нивелирующих искажения, привносимые сильными, но не представляющих специального интереса признаками. В результате в ходе анализа значительная часть изменчивости показателей оказывается выраженной и объяснённой. При этом остаточная необъяснённая изменчивость обычно не рассматривается, хотя такой «многомерный шум» не обязательно является случайным: его источником могут служить какие-либо неучтённые факторы, которые также можно пытаться интерпретировать [27]. Именно к такому случаю относятся рассматриваемые данные. Дизайн исследования подразумевал объяснение наиболее важных факторов: годовой, сезонной и внутриводоёмной изменчивости гидрохимических показателей; и выше все они получили количественную оценку. Рассмотрим теперь ту часть изменчивости (дисперсии)

химического состава воды водохранилища, которая осталась несвязанной с действием этих факторов.

Для получения оценок необъяснённой дисперсии (в %) нужно из 1 вычесть накопленную (кумулятивную) долю вклада всех объяснённых компонент или осей (последняя колонка таблиц 2 и 3) и умножить на 100 %. Полученные так значения представлены на рис. 4, где они расположены в порядке убывания. Следует отметить, что по результатам обеих техник выделились практически одни и те же показатели, поведение которых в водоёме не подчинялось рассмотренным выше закономерностям, это – марганец, гидрокарбонаты, свинец и алюминий, а также рН.

Принимая во внимание характеристики водосбора, можно понять, что концентрация марганца и алюминия в пробах воды водохранилища имеют, как природное, так и антропогенное происхождение, что обусловлено их высоким содержанием в земной коре и наличием конкретных источников загрязнения. При этом концентрация элементов в паводковых, ливневых и промышленных стоках сопряжена с сезоном года, определяющим, как цикличность сброса воды из резервуаров сточных вод, так и процессы эрозии и выноса металлов из поверхностного слоя почв, в том числе и сельскохозяйственного назначения [28].

Свинец, определяемый в пробах воды, однозначно имеет антропогенное происхождение. Его внутриводоемная изменчивость, с одной стороны, сопряжена с деятельностью гидроэлектростанции, использующей для производства энергии высокозольные угли [29]. С другой стороны – сбросом промышленных сточных вод в питающие водохранилища реки и смывом свинец-содержащих соединений в паводковый период.

Уровень гидрокарбонатов и значение рН воды взаимосвязаны с эффективностью работы карбонатной буферной системы в водохранилище. В условиях постоянного сброса теплой воды с гидроэлектростанции повышается степень диссоциации её компонентов, сдвигая равновесие в сторону преимущественного образования гидрокарбонатов, что и определяет слабощелочную реакцию воды [30]. Логично предположить, что данный фактор не зависит от года, сезона и створа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ пространственных и временных изменений физико-химических параметров воды в водохранилища озерного типа позволил констатировать следующее.

1. Химический состав воды в водохранилище варьирует в зависимости от года исследований, сезона и створа. Несмотря на паводковый прирост уровня химических компонентов в воде, большая их часть не превосходит значения нормативов для вод рыбохозяйственного назначения, за исключением: а) железа и меди, превышающих ПДК_{ВР} весной, летом и осенью в 2,0–7,3 и 14,0–45,0 раз; б) марганца и цинка, возрастающих в пробах воды весной и летом в 2,0–4,0 и 2,0–5,0 раз, никеля и свинца – весной в 1,1–2,0 и 1,2–1,7 раз.
2. Полная изменчивость гидрохимического состава воды в водохранилище, оцениваемая методом неограниченной техники анализа главных компонент

- (Principal component analysis – PCA), зависит от двух факторов (главных компонент), объясняющих в сумме 86,2 % общей дисперсии показателей. Статистически значимым является только один фактор (первая главная компонента – сезон года), определяющий 71,4 % общей изменчивости химического состава воды.
3. Оценка влияния года исследований, сезона года и расположения створа на изменчивость гидрохимического состава воды методом ограниченной техники анализа избыточности (Redundancy analysis – RDA) показывает, что в моделях, учитывающих влияние только одного регрессора, статистически значимой является модель «Сезон», в которой регрессор объясняет 74,3 % изменчивости параметров воды при смене сезона года. В модели с учётом всех трёх факторов (год, сезон, створ) их совокупное воздействие определяют 87,3 % изменчивости химического состава воды водохранилища, из которых 74,3 % приходится на сезон года, 11,1 % на год исследований и 1,9 % на расположение створа.
 4. Ранжирование химических показателей воды по доле необъяснённой изменчивости варьирования концентраций в водохранилище по результатам анализа главных компонент (PCA) и анализа избыточности (RDA) позволяет выделить следующие параметры: марганец, гидрокарбонаты, свинец и алюминий и pH. Варьирование их уровня не зависит от года исследований, сезона года и створа, что позволяет предположить о влиянии на их уровень в воде конкретных природно-антропогенных источников.

Список литературы

1. Lenart-Boroń A. The effect of anthropogenic pressure shown by microbiological and chemical water quality indicators on the main rivers of Podhale, southern Poland / A. Lenart-Boroń, A. Wolanin, E. Jelonekiewicz, M. Żelazny // *Environ Sci Pollut Res Int.* – 2017. – Vol. 24(14). – P. 12938 (doi: 10.1007/s11356-017-8826-7).
2. Xiao L. Spatiotemporal Patterns in River Water Quality and Pollution Source Apportionment in the Arid Beichuan River Basin of Northwestern China Using Positive Matrix Factorization Receptor Modeling Techniques / L. Xiao, Q. Zhang, Ch. Niu, H. Wang // *J Environ Res Public Health.* – 2020. – Vol. 17(14). – P. 5015 (doi: 10.3390/ijerph17145015).
3. Остроумов С. А. О некоторых вопросах поддержания качества воды и её самоочищения / С. А. Остроумов // *Водные ресурсы.* – 2005. – Т. 32, № 3. – С. 337–346.
4. Bojarczuk A. The effect of anthropogenic and natural factors on the prevalence of physicochemical parameters of water and bacterial water quality indicators along the river Białka, southern Poland / A. Bojarczuk, Ł. Jelonekiewicz, A. Lenart-Boroń // *Environ Sci Pollut Res Int.* – 2018. – Vol. 25(10). – P. 10102 (doi: 10.1007/s11356-018-1212-2).
5. Qin G. Pollution Source Apportionment and Water Quality Risk Evaluation of a Drinking Water Reservoir during Flood Seasons / G. Qin, J. Liu, Sh. Xu, Y. Sun // *J Environ Res Public Health.* – 2021. – Vol. – 18(4). – P. 1873 (doi: 10.3390/ijerph18041873).
6. Qin G. Water quality assessment and pollution source apportionment in a highly regulated river of Northeast China / G. Qin, J. Liu, S. Xu, T. Wang // *Environ. Monit. Assess.* – 2020. – Vol. 192. – P. 446 (doi: 10.1007/s10661-020-08404-0).
7. Экологическое и ветеринарно-санитарное состояние водохранилищ Челябинской области: монография / Под ред. Д. Ю. Нохрин. – Барнаул, 2020. – 226 с.
8. ГОСТ 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 45 с.
9. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121–97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений pH проб вод потенциометрическим методом. – Москва, 2018. – 13 с.

10. ГОСТ 31957 – 2012 Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 25 с.
11. ПНД Ф 14.1:2:3.96–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом. – Москва, 2016. – 20 с.
12. ПНД Ф 14.1:2.159–2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат – ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200075508> (дата обращения: 15.04.2021).
13. ГОСТ 31869–2012. Вода. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 23 с.
14. ГОСТ 18165–2014 Вода. Методы определения содержания алюминия (Переиздание с поправкой). – Москва: Стандартинформ, 2019. – 25 с.
15. ПНД Ф 14.1:2:4.139–98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, поверхностных и сточных вод методом Атомно–абсорбционной спектроскопии [Электронный ресурс]. URL: files.stroyint.ru/Index2/1/493832/429832535/htm (дата обращения: 15.04.2021)
16. ПНД Ф 14.1:2:3:4.179–2002. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фторид–ионов в питьевых, поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с лантан (церий) ализаринкомплексом. Москва, 2012. – 23 с.
17. Jackson D. A. Stopping rules in principal component analysis: a comparison of heuristic and statistical approaches / D. A. Jackson // *Ecology*. – 1993. – Vol. 74. – № 8. – P. 2204
18. Oksanen J. Package 'vegan'. Community Ecology Package Version 2.5-7. 2020 / J. Oksanen, F. G. Blanchet, M. Friendly, R. Kindt, P. Legendre. [Электронный ресурс]. URL: <https://github.com/vegandevs/vegan> (дата обращения: 10.03.2021)
19. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. Austria, Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2016. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.R-project.org> (дата обращения: 08.03.2021)
20. Hammer Ø. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis / Ø. Hammer, D.A.T. Harper, P. D. Ryan // *Palaeontologia Electronica*. – 2001. – № 1. – P. 1.
21. TрX – A drawing tool for Windows. 2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ctan.org/pkg/tpx> (дата обращения: 30.12.2020).
22. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения: 15.04.2021).
23. Joliffe I. T. Principal component analysis / I. T. Joliffe. – N.Y.: Springer-Verlag, 2002. – 488 p. doi:10.1007/b98835
24. Jongman R. H. G. Data analysis in community and landscape ecology / R. H. G. Jongman, C. J. F ter Braak, O. F. R. van Tongeren. Centre for Agricultural Publishing and Documentation (Pudoc), Wageningen, 1987. – 304 p.
25. Нохрин Д. Ю. Использование необъясненной изменчивости химического состава организмов для идентификации ксенобиотиков в экологических исследованиях / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // *Экология*. – 2011. – № 4. – С. 369–375.
26. Nokhrin D. Yu. Using unexplained variation in the chemical composition of organisms for identification of xenobiotics in ecological studies / D. Yu. Nokhrin, Yu. G. Gribovskii, N. A. Davydova // *Russian Journal of Ecology*. – 2011. – Vol. 42. – № 5. – P.407 (doi: 10.1134/S1067413611040138).
27. Нохрин Д. Ю. Нестандартное использование многопеременных статистических техник в экологических исследованиях / Д. Ю. Нохрин // *Экология и эволюция: новые горизонты: материалы Международного симпозиума, посвященного 100-летию академика С. С. Шварца (1–5 апреля, 2019, г. Екатеринбург)*. Екатеринбург: Гуманитарный университет, 2019. – С. 77–80.

28. Крылов Д. А. Негативное влияние элементов-примесей от угольных ТЭС на окружающую среду и здоровье людей / Д. А. Крылов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № 12. – С. 77–87.
29. Дударева И. А. Марганец в воде и донных отложениях нижнего течения реки Иртыш / И. А. Дударева, Г. С. Алимова, А. Ю. Токарева // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 8. – С. 70–74.
30. Liu J. Distribution, Sources and Water Quality Evaluation of the Riverine Solutes: A Case Study in the Lancangjiang River Basin, Tibetan Plateau / J. Liu, G. Han, M. Liu, J. Zeng, B. Liang, R. Qu // J Environ Res Public Health. – 2019. – Vol. 16(23). – P. 4670 (doi: 10.3390/ijerph16234670).

THE STRUCTURE OF THE VARIABILITY OF THE HYDROCHEMICAL COMPOSITION OF WATER IN LAKE-TYPE RESERVOIR

Nokhrin D. Y.¹, Derkho M. A.², Mukhamedyarova L. G.², Zhivetina A. V.²

¹*Ural State University, Chelyabinsk, Russia*

²*South Ural State Agrarian University, Troitsk, Russia*

E-mail: derkho2010@yandex.ru

A qualitative and quantitative analysis of hydrochemical parameters of water is given in order to identify the factors that determine their spatial and temporal changes in a lake-type reservoir. Water samples were taken in 2019 and 2020 from the average level in spring (April), summer (July) and autumn (September) in the first week of the month in accordance with the requirements of GOST R 51592-2000 in three sections. The first target (1) is the shallow upper part (depth from 2 to 4 m); the second target (2) is the central part (depth from 5 to 7 m) and the third target (3) is the near – dam part (depth up to 12.2 m). Statistical analysis of the obtained data was performed using the unlimited Principal component analysis (PCA) technique and the limited redundancy analysis (RDA) technique. The effects were considered statistically significant at $P < 0.05$, and useful for discussion-at $P < 0.10$. It was found that, despite the flood increase in the level of chemical components in the water of the reservoir, most of them meet the requirements for fishing waters, with the exception of iron, copper, manganese, zinc, nickel and lead, which exceed the MPCVR from 1.1 to 45.0 times. The total variability of the hydrochemical composition of water in the reservoir, estimated by the PCA method, depends on the season of the year by 71.4 %. A similar result was obtained by the RDA method in a model with a single regressor. When all factors are taken into account in the RDA model, the variability of the water chemical composition is affected by the season of the year by 74.3 %, the year of research by 11.1 %, and the location of the target by 1.9 %. The primary indicators of water for the proportion of unexplained variability in both the PCA and RDA methods are manganese, bicarbonates, lead and aluminum, and pH.

Keywords: lake-type reservoir, water, hydrochemical parameters, structure of variability

References

1. Lenart-Boroń A., Wolanin A., Jelonkiewicz, E., Żelazny M. The effect of anthropogenic pressure shown by microbiological and chemical water quality indicators on the main rivers of Podhale, southern Poland, *Environ Sci Pollut Res Int*, **24**(14), 12938 (2017).doi: 10.1007/s11356-017-8826-7.
2. Xiao L., Zhang Q., Niu Ch., Wang H. Spatiotemporal Patterns in River Water Quality and Pollution Source Apportionment in the Arid Beichuan River Basin of Northwestern China Using Positive Matrix Factorization Receptor Modeling Techniques, *J Environ Res Public Health*, **17**(14), 5015 (2020). doi: 10.3390/ijerph17145015.
3. Ostroumov S. A. On some issues of maintaining the quality of water and its self-purification, *Water resources*, **32**(3), 337(2005). (in Russ).
4. Bojarczuk A., Jelonkiewicz L., Lenart-Boroń A. The effect of anthropogenic and natural factors on the prevalence of physicochemical parameters of water and bacterial water quality indicators along the river Białka, southern Poland, *Environ Sci Pollut Res Int*, **25**(10), 10102 (2018). doi: 10.1007/s11356-018-1212-2.
5. Qin G., Liu J., Xu Sh., Sun Y. Pollution Source Apportionment and Water Quality Risk Evaluation of a Drinking Water Reservoir during Flood Seasons, *J Environ Res Public Health*, **18**(4), 1873 (2021).doi: 10.3390/ijerph18041873
6. Qin G., Liu J., Xu S., Wang T. Water quality assessment and pollution source apportionment in a highly regulated river of Northeast China, *Environ. Monit. Assess*, **192**, 446 (2020). doi: 10.1007/s10661-020-08404-0.
7. Ecological and veterinary-sanitary state of reservoirs of the Chelyabinsk region: *monograph*, ed. D. Yu. Nokhrin, Barnaul, 226 (2020). (in Russ.).
8. GOST 51592-2000 Water. General requirements for sampling, *Standartinform*, 45 (2008). (in Russ.)
9. PND F 14.1:2:3:4.121-97 Quantitative chemical analysis of water. Method of measuring the pH of water samples by the potentiometric method, *Moscow*, 13 (2018). (in Russ.).
10. GOST 31957-2012 Methods for determining the alkalinity and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates, *Standartinform*, 25 (2013). (in Russ.)
11. PND F 14.1:2: 3.96-97. Quantitative chemical analysis of water. Method of measuring the mass concentration of chlorides in samples of natural and treated wastewater by an argentometric method, *Moscow*, 20 (2016). (in Russ.).
12. PND F 14.1:2.159-2000. *Quantitative chemical analysis of water. Method of performing measurements of the mass concentration of sulfate ions in samples of natural and waste water by the turbidimetric method*, <http://docs.cntd.ru/document/1200075508> (Accessed April 10, 2021). (in Russ.).
13. GOST 31869–2012. Water. Methods for determining the content of cations (ammonium, barium, potassium, calcium, lithium, magnesium, sodium, strontium) using capillary electrophoresis, *Moscow: Standartinform*, 23 (2019). (in Russ.).
14. GOST 18165-2014 Water. Methods for determining the aluminum content (Revised edition), *Standartinform*, 25 (2019). (in Russ.).
15. PND F 14.1:2:4.139-98. *Quantitative chemical analysis of water. Methods for measuring the mass concentrations of iron, cobalt, manganese, copper, nickel, silver, chromium and zinc in samples of drinking, surface and waste water by Atomic absorption spectrometry*, files.stroyint.ru/Index2/1/493832/429832535/htm (Accessed April 10, 2021). (in Russ.).
16. PND F 14.1:2:3:4.179–2002. Quantitative chemical analysis of water. Method of measuring the mass concentration of fluoride ions in drinking, surface, underground fresh and wastewater by photometric method with lanthanum (cerium) alizarin complex, *Moscow*, 23 (2012). (in Russ.).
17. Jackson D. A. Stopping rules in principal component analysis: a comparison of heuristical and statistical approaches, *Ecology*, **74**(8), 2204 (1993).
18. Oksanen J., Blanchet F. G., Friendly M., Kindt R., Legendre P. et al. Package ‘vegan’, *Community Ecology Package*, 2.5-7 (2020). URL: <https://github.com/vegandevs/vegan> (Accessed Mart 10, 2021).
19. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. Austria, Vienna: *R Foundation for Statistical Computing* (2016). URL: <https://www.R-project.org> (Accessed Mart 08, 2021)
20. Hammer Ø., Harper D. A. T., Ryan P. D. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis, *Palaeontologia Electronica*, **1**, 1 (2001).

21. *TpX – A drawing tool for Windows*. 2008, <https://ctan.org/tex-archive/graphics/tpx>. URL: (Accessed Mart 10, 2021)
22. *Order of the Federal Agency for Fisheries No. 20 of 18.01.2010 " On Approval of Water Quality Standards for Water Bodies of Fisheries Significance, including Standards for Maximum Permissible Concentrations of Harmful Substances in the Waters of Water Bodies of Fisheries Significance*, <http://docs.cntd.ru/document/420389120> (Accessed Mart 25, 2021). (in Russ.).
23. Jolliffe I. T. Principal component analysis. N.Y, *Springer-Verlag*, 488 (2002). doi:10.1007/b98835.
24. Jongman R. H. G., ter Braak C. J. F. and Tongeren O. F. R. van. Data analysis in community and landscape ecology. *Centre for Agricultural Publishing and Documentation (Pudoc)*, Wageningen, 304 (1987).
25. Nokhrin D. Yu., Gribovskiy Yu. G., Davydova N. A. Use of unexplained variability of the chemical composition of organisms for the identification of xenobiotics in ecological studies, *Ecology*, 4, 369 (2011). (in Russ).
26. Nokhrin D. Yu., Gribovskii Yu. G., and Davydova N. A. Using unexplained variation in the chemical composition of organisms for identification of xenobiotics in ecological studies, *Russian Journal of Ecology*, **42**(5), 407 (2011). doi: 10.1134/S1067413611040138 (in Russ).
27. Nokhrin D. Yu. Non-standard use of multivariable statistical techniques in environmental research, *Ecology and evolution: new horizons: materials of the International symposium dedicated to the 100th anniversary of academician S. S. Schwartz* (April 1–5, 2019, Yekaterinburg), Yekaterinburg: Humanitarian University, 77 (2019). ISBN 978-5-7741-0358-4 (in Russ).
28. Krylov D. A. Negative Impact of Impurity Elements from Coal TPPs on the Environment and Human Health, *Gorny Information and Analytical Bulletin*, 12, 77 (2017).(in Russ).
29. Dudareva I. A., Alimova G. S., Tokareva A. Yu. Manganese in water and bottom sediments of the lower reaches of the Irtysh River, *Success of modern natural science*, 8, 70 (2017). (in Russ).
30. Liu J., Han G., Liu M., Zeng J., Liang B., Qu R. Distribution, Sources and Water Quality Evaluation of the Riverine Solutes: A Case Study in the Lancangjiang River Basin, Tibetan Plateau, *J Environ Res Public Health*, **16**(23), 4670 (2019).doi: 10.3390/ijerph16234670.