

Качественная оценка уровня природного содержания соединений тяжелых металлов в бассейнах рек Малка, Урух, Черек, Чегем

С.А. Алита , Ф.А. Атабиева  , Е.А. Чередник , А.С. Отарова 

 atabieva0812@mail.ru

ФГБУ «Высокогорный геофизический институт», г. Нальчик, Россия

АННОТАЦИЯ

Актуальность. В настоящее время накоплен значительный опыт в оценке и нормировании качества природных вод, однако роль региональных факторов при практическом нормировании в большинстве случаев игнорируется. Из-за отсутствия рекомендаций по установлению допустимых нагрузок на водный объект с учетом его природных особенностей снижается эффективность водоохраных мероприятий. Определение концентраций загрязняющих веществ с использованием предельно допустимых концентраций без учета гидрологических и гидрохимических особенностей водных объектов не обеспечивает экологическую безопасность водного объекта. Нормирование качества воды водных объектов должно отражать региональные особенности формирования химического состава природной воды конкретной территории, т. к. почвенные и геохимические особенности водосборной площади бассейна отражают естественные фоновые концентрации. **Методы.** Предложен новый подход к оценке качественного определения приоритетных загрязняющих веществ с учетом регионального фона. Для качественной оценки уровня природного содержания растворенных форм соединений тяжелых металлов статистическую обработку проводили по основным фазам водного режима. Значимость отличия выборки летних проб речной воды по загрязняющему веществу от соответствующей выборки зимних проб и проб дождевой воды определяли при помощи непараметрического статистического критерия Уилкоксона-Манна-Уитни. **Результаты.** Предложенный подход статистической обработки многолетних данных позволяет провести качественную оценку природного уровня содержания соединений тяжелых металлов на поверхности и в толще почвогрунтов, слагающих бассейны рек Малка, Урух, Черек, Чегем. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании методологических и практических вопросов регионально ориентированного нормирования качества вод.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тяжелые металлы, реки Центрального Кавказа, предгорная зона, зимняя межень, летнее половодье, загрязняющие вещества, природный фон, статистическая обработка.

© Алита С.А., Атабиева Ф.А., Чередник Е.А., Отарова А.С., 2021

Для цитирования: Алита С.Л., Атабиева Ф.А., Чередник Е.А., Отарова А.С. Качественная оценка уровня природного содержания соединений тяжелых металлов в бассейнах рек Малка, Урук, Черек, Чегем // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2021. № 5. С. 97–111. DOI: 10.35567/1999-4508-2021-5-7.

Дата поступления 27.05.2021.

QUALITATIVE ASSESSMENT OF THE LEVEL OF NATURAL CONTENT OF HEAVY METAL COMPOUNDS NATURAL CONTENT LEVEL IN THE BASINS OF THE MALKA, URUKH, CHEREK, AND CHEGEM RIVERS

Sergey L. Alita , Fatimat A. Atabiyeva  ,
Elena A. Cherednik , Asiyat S. Otarova 

 atabieva0812@mail.ru

High-Mountain Geophysical Institute, Nalchik, Russia

ABSTRACT

Significance. To date, considerable experience has been accumulated in assessing and standardizing the quality of natural waters, however, the role of regional factors in practical standardization in most cases is ignored. Due to the lack of recommendations for establishing permissible loads on a water body, taking into account its natural characteristics, the effectiveness of water protection measures is reduced. Determination of the concentrations of pollutants using maximum permissible concentrations without taking into account the hydrological and hydro/chemical characteristics of water bodies does not ensure the environmental safety of the water body. The regulation of the water quality of water bodies must necessarily reflect the regional features of the formation of the chemical composition of natural water in a particular territory, since the soil and geochemical features of the catchment area of the basin reflect natural background concentrations. **Methods.** The article proposes a new approach to assessing the qualitative determination of priority pollutants taking into account the regional background. For a qualitative assessment of the level of natural content of dissolved forms of heavy metal compounds, statistical processing was carried out for the main phases of the water regime. The significance of the difference between the sample of summer samples of river water for pollutants from the corresponding sample of winter samples and rainwater samples was determined using the Wilcoxon-Mann-Whitney nonparametric statistical test. **Results.** The proposed approach for statistical processing of long-term data enables to make qualitative assessment of the natural level of the content of heavy metal compounds on the surface and in the strata of soils that compose the basins of the Malka, Uruk, Cherek, Chegem rivers. The results obtained can be used to improve the methodological and practical issues of regionally oriented standardization.

Keywords: heavy metals, rivers of the Central Caucasus, foothill zone, long-term data, winter low water, summer flood, pollutants, natural background, statistical processing.

For citation: Alita S.L., Atabiyeva F.A., Cherednik E.A., Otarova A.S. Qualitative assessment of the level of natural content of heavy metal compounds natural content level in the basins of the Malka, Uruk, Cherek, and Chegem rivers. *Water Sector of Russia: Problems, Technologies, Management*. 2021. No. 5. P. 97–111. DOI: 10.35567/1999-4508-2021-5-7.

Received May 27, 2021.

ВВЕДЕНИЕ

При нормировании допустимого сброса веществ двойного генезиса в качестве критериев используются предельно допустимые концентрации (ПДК)¹, которые не учитывают природных особенностей зоны расположения водных объектов и являются одинаковыми для всей территории Российской Федерации [1–8].

Вода рек того или иного бассейна формируется под влиянием природных условий: климата, рельефа, гидрогеологических условий, почв и растительности. Истоки исследуемых рек Малка, Урух, Черек, Чегем сосредоточены в высокогорной зоне и берут начало с ледников Главного Кавказского и Бокового хребтов северного склона Центрального Кавказа. Горные условия обуславливают высокую интенсивность эрозионных процессов на водосборах, в связи с чем уровень содержания соединений тяжелых металлов в указанных реках в значительной мере определяется степенью взаимодействия воды с дренируемой горной породой. В природных водах, как правило, содержатся невысокие концентрации микропримесей, их уровень обуславливается содержанием в горных породах и почвах, которые и являются природным источником содержания тяжелых металлов (ТМ) в воде рек [9–10]. Естественное разрушение горных пород путем выветривания, химического разрушения осадками и смыв их грунтовыми и поверхностными водами неконтролируемо формирует химический состав вод в верховьях рек. Предгорная равнина, по которой протекают все реки региона, образована флювиогляциальными отложениями, в поймах преобладают аллювиально-дерновые насыщенные карбонатные малогумусные почвы, сложенные крупнообломочным материалом в виде гальки. За счет дренажа с горных массивов в грунтовые и непосредственно в речные воды поступают разнородные примеси. В результате вода рек характеризуется широким диапазоном изменения концентраций соединений тяжелых металлов. При этом их концентрации, обусловленные природными факторами, зачастую превышают нормативы качества воды (ПДК).

В этой ситуации, даже если показатели сточных вод водопользователя будут соответствовать значениям ПДК, улучшить качество воды невозможно, т. к. природный естественный фон по некоторым соединениям тяжелых металлов превышает допустимые значения.

В данной работе предложен метод качественной оценки природного уровня содержания соединений тяжелых металлов на поверхности и в толще почвогрунтов, слагающих бассейны рек Малка, Урух, Черек, Чегем.

¹ Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.

Предлагаемая методика основана на специфической статистической обработке результатов наблюдений уровня содержания наиболее приоритетных для данной водосборной территории соединений тяжелых металлов в воде рек, а также в выпадавших на исследуемую территорию осадках за многолетний (2005–2019 гг.) период. В качестве нормативов использованы ПДК загрязняющих веществ для водоемов рыбохозяйственного назначения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка степени загрязненности воды рек соединениями тяжелых металлов проводится ежегодно сотрудниками аккредитованной лаборатории аналитической химии Высокогорного геофизического института путем отбора проб воды рек при проведении маршрутно-экспедиционных работ вдоль северного склона Центрального Кавказа. Объект исследования – реки Малка, Урух, Черек и Чегем.

Река Малка – самый большой левобережный приток Терека, длина реки 200 км, площадь водосбора 10500 км². Малка берет начало на ледниках северного склона Эльбруса и имеет горный характер течения. Площадь оледенения в бассейне реки достигает 593 км², что составляет около 6 % от общей площади водосбора. Река Урух берет свое начало на ледниках северных отрогов Главного Кавказского хребта и южных склонов Дигорского хребта. Длина реки – 104 км, площадь бассейна – 1280 км².

Река Черек образуется от слияния рек Черек Безенгийский и Черек Балкарский, берущих начало на ледниках северного склона Главного Кавказского хребта и их отрогов. Длина реки – 79 км, водосборная площадь – 3070 км².

Река Чегем образуется от слияния рек Башиль-Аузусу и Гара-Аузусу. Площадь водосбора бассейна – 931 км². Коэффициент густоты речной сети в высокогорной зоне и предгорьях – 0,47 км/км², в средней части бассейна Чегема – 0,68 км/км² [11].

Отбор проб воды проводили на постоянных пунктах, пробы дождевой воды – в пгт Кашхатау (табл. 1, рисунок). На рисунке синими линиями отмечены исследуемые участки рек, а также указаны пункты отбора проб воды, которые определялись с учетом исключения возможности антропогенного загрязнения водотоков соединениями тяжелых металлов выше по течению. В табл. 2 приведены осредненные за сезон и сгруппированные по типу загрязняющего вещества концентрации соединений тяжелых металлов, обнаруженные в пробах дождевой воды в период с 2006 по 2019 гг. (строка табл. 2 соответствует одной выборке).

При отборе проб воды фиксировали температуру воздуха и воды. Для консервации пробы фильтровали через мембранные фильтры с диаметром

Таблица 1. Пункты отбора проб воды
Table 1. Water sampling points

Водный объект	Пункт отбора
р. Малка	с. Малка
р. Урух	с. Урух
р. Черек	пгт Кашхатау
р. Чегем	с. Лечинкай

Таблица 2. Концентрации соединений тяжелых металлов в пробах дождевой воды в период с 2006 по 2019 гг.
Table 2. Heavy metals compounds concentration in rain water samples from 2006 to 2019

Год	Концентрация, мкг/л				
	Cr	Ni	Mn	Zn	Pb
2006	1,09	2,99	7,34	7,69	1,59
2007	1,04	2,59	8,85	9,25	2,5
2008	0,37	3,22	5,16	6,23	1,07
2009	0,61	1,78	4,76	8,54	2,62
2010	0,53	2,0	4,45	7,05	1,12
2011	1,11	0,98	3,54	5,18	1,55
2012	0,52	1,15	3,76	6,55	1,74
2013	0,91	2,77	6,73	7,51	2,55
2014.	1,29	1,98	6,1	8,01	1,45
2015	0,41	1,7	3,91	6,34	2,88
2016	0,76	1,27	3,68	6,92	1,11
2017	0,55	2,55	3,62	7,08	1,69
2018	0,42	1,34	4,11	7,15	1,14
2019	1,64	1,83	6,35	6,52	1,0

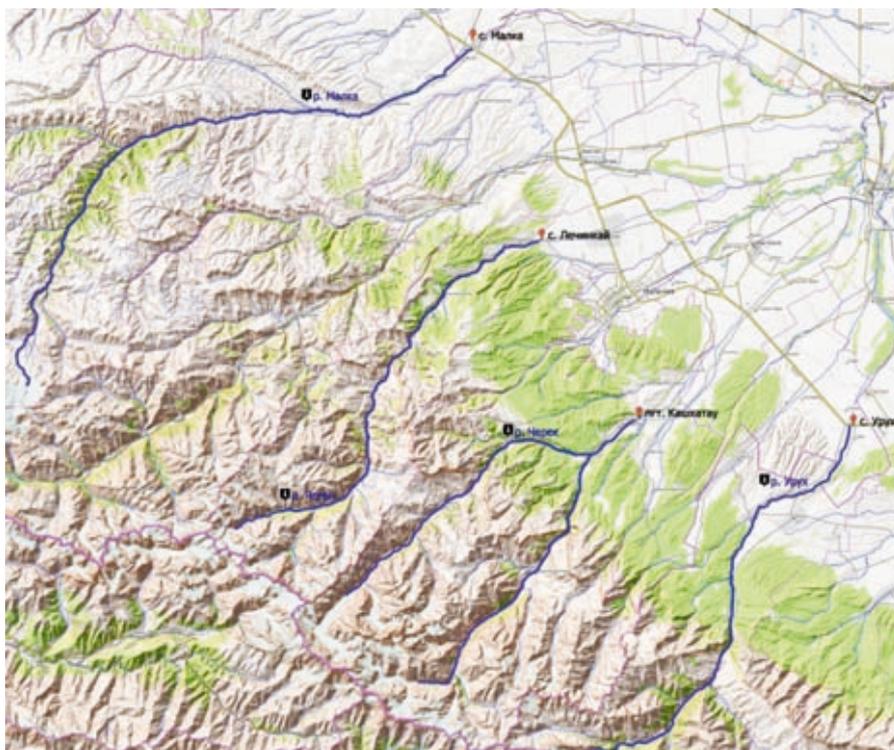


Рис. 1. Пункты отбора проб воды.
Fig. 1. Water sampling points.

пор 0,45 мкм. Полученный фильтрат консервировали азотной кислотой из расчета 0,1 мл на 100 мл воды. В стационарных условиях во всех отобранных пробах измеряли концентрации соединений тяжелых металлов – молибдена (Mo), свинца (Pb), цинка (Zn), марганца (Mn), хрома (Cr) и никеля (Ni) – атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра МГА-915М².

В работе использованы многолетние данные об уровне содержания соединений тяжелых металлов в воде рек, расположенных в предгорной зоне Центрального Кавказа, за период с 2005 по 2019 гг., а также в выпадавших на данной территории осадках. Для статистической обработки данных применялась программа Excel «Общая теория статистики» [12–14].

² Методика выполнения измерений массовых концентраций Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Co, Li, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Sr, Ti, Cr, Zn в природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «МГА-915». М., 2009.

Пробы речной воды отбирали два раза в год – в зимнюю межень при отсутствии осадков и в период летних дождевых паводков после обильных дождей. Дождевую воду брали на пробу в летний период во время каждого дождя. Пробы речной воды в дальнейшем группировали в выборки по времени и месту отбора, а также по типу загрязняющего вещества. Пробы дождевой воды по каждому загрязняющему веществу усредняли за один сезон и также группировали в выборки. Пробы речной воды, отобранные зимой, рассматривались как эталонные, т. е. заведомо не содержащие смывы с поверхности и из толщи водосборов. Летние пробы речной воды оценивали по значимости их отличия от соответствующих зимних проб и проб дождевой воды на предмет наличия соединений тяжелых металлов.

Значимость отличия определяли при помощи непараметрического статистического критерия Уилкоксона-Манна-Уитни³. Значимость отличия выборки летних проб речной воды для данной реки по данному загрязняющему веществу от соответствующей выборки зимних проб и проб дождевой воды трактовалась как наличие загрязняющего вещества на поверхности водосбора при условии превышения средней концентрации в летних пробах по сравнению со средней концентрацией зимних проб и проб дождевой воды. Фактически, при помощи этого критерия оценивалось наличие сдвига вправо распределения концентрации загрязняющего вещества в летних пробах относительно ее распределения в зимних пробах и пробах дождевой воды. Предполагалось, что данный сдвиг обусловлен дополнительным количеством загрязняющего вещества, смываемого с поверхности водосбора осадками.

В табл. 3 представлены эталонные зимние пробы речной воды, строка таблицы соответствует одной зимней выборке. В табл. 4 представлены выборки летних проб речной воды: каждая строка соответствует одной летней выборке.

Суть авторского способа заключается в следующем: значимость отличия выборки летних проб речной воды для данной реки по данному загрязняющему веществу от соответствующей выборки зимних проб и проб дождевой воды трактуется как наличие загрязняющего вещества на поверхности водосбора при условии превышения средней концентрации в летних пробах по сравнению со средней концентрацией зимних проб и проб дождевой воды. При расчетах использовали непараметрический статистический критерий Уилкоксона-Манна-Уитни⁴, т.е. из данных табл. 3 и

³ РД 52.24.622-2001 Методические указания «Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков». Л.: Гидрометеоиздат, 2001. 64 с.

⁴ РД 52.24.622-2001 Методические указания «Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков». Л.: Гидрометеоиздат, 2001. 64 с.

Таблица 3. Концентрация соединений тяжелых металлов
в зимних пробах воды
Table 3. Heavy metals compounds concentration in winter water samples

Река	№	Показатель	Концентрация соединений тяжелых металлов в зимней пробе воды, мкг/л по годам														
			2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Малка	1	Cr	0,2	0,2	0,77	0,2	0,2	0,31	0,2	0,2	0,2	0,2	1,94	0,2	1,75	0,92	
	2	Ni	0,49	0,2	0,58	0,27	0,97	0,56	0,2	0,2	0,2	0,46	0,72	3,71	0,1	1,55	0,1
	3	Mo	0,27	0,1	0,1	0,2	0,2	0,31	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,1	0,64	
	4	Mn	0,46	0,31	2,25	1,1	0,6	0,1	0,53	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	12,01	31,96	
	5	Zn	1,5	14,16	1,5	3,3	2,44	1,5	1,5	1,16	2,57	1,5	1,5	1,5	4,64	5,61	4,7
	6	Pb	0,62	0,16	0,27	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3,32	0,1	3,11	3,58
Урух	7	Cr	0,83	0,2	0,82	4,5	0,25	0,38	0,2	0,2	0,2	0,2	1,59	0,2	1,07	0,99	
	8	Ni	1,18	0,26	0,53	2,58	0,72	1,13	0,09	0,56	0,2	0,16	1,68	2,37	0,51	3,78	0,1
	9	Mo	0,2	0,2	0,27	1,15	0,2	0,25	0,32	0,1	0,56	0,43	0,1	0,1	2,17	0,85	
	10	Mn	2,96	0,36	3,85	5,24	0,1	0,78	0,43	0,1	0,1	0,1	0,1	2,41	0,1	7,58	27,69
	11	Zn	8,25	1,5	4,46	5,12	2,79	3,57	4,23	1,88	1,26	1,34	2,72	1,5	1,5	3,09	0,56
	12	Pb	0,49	0,22	0,2	1,51	0,2	0,2	1,04	0,1	0,1	0,1	1,95	1,95	0,1	5,43	0,4
Чегем	13	Cr	1,41	0,2	0,58	0,2	0,2	0,52	0,2	0,42	0,2	0,2	0,53	1,38	0,75	1,35	1,24
	14	Ni	0,63	0,1	0,42	0,29	0,1	1,76	0,07	0,76	0,1	0,1	0,44	0,77	0,2	0,39	0,67
	15	Mo	0,34	0,19	0,26	0,65	0,24	0,57	0,27	0,28	0,61	0,3	0,15	0,1	0,1	0,25	1,88
	16	Mn	1,06	0,29	2,2	1,55	0,74	1,07	0,54	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,16	6,9	18,92
	17	Zn	18,24	1,5	3,71	3,02	3,71	3,37	1,5	1,04	1,37	1,5	1,5	1,5	5,77	9,3	6,6
	18	Pb	2,41	0,2	1,42	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3,12	0,1	2,29	3,66
Черек	19	Cr	0,2	0,2	0,2	0,2	0,28	0,59	0,2	0,2	0,2	0,2	1,33	1,04	0,2	0,2	
	20	Ni	0,46	0,2	0,47	0,2	1,58	1,8	0,2	0,4	0,4	0,2	1,08	1,41	0,2	0,6	0,2
	21	Mo	0,1	0,1	0,1	0,65	0,34	0,51	0,3	0,19	0,1	0,1	0,1	0,1	2,36	3,77	
	22	Mn	0,1	0,1	0,1	0,65	0,34	0,51	0,3	0,19	0,1	0,1	0,1	0,1	29,67	51,0	
	23	Zn	4,68	2,55	1,5	1,5	2,01	3,36	1,5	2,03	2,93	1,5	1,5	1,5	1,5	6,89	0,65
	24	Pb	0,4	0,75	0,54	0,33	0,29	0,1	0,1	1,66	0,1	0,1	0,1	4,17	0,1	0,91	0,55

Таблица 4. Концентрация соединений тяжелых металлов в летних пробах воды

Table 4. Heavy metals compounds concentration in summer water samples

Река	№	Показатель	Концентрация соединений тяжелых металлов в летней пробе воды, мкг/л по годам														
			2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Малка	1	Cr	0,2	4,59	23,21	0,2	13,02	0,53	0,5	5,15	13,65	0,92	0,2	0,58	0,79	1,42	0,2
	2	Ni	0,8	6,52	16,9	0,51	23,57	0,51	0,12	1,78	4,48	0,95	0,6	1,01	0,64	5,1	0,1
	3	Mo	0,32	0,25	0,28	0,2	0,54	0,2	0,1	0,19	0,44	0,1	0,48	0,32	0,64	0,1	0,56
	4	Mn	2,88	11,62	10,91	0,75	3,73	1,02	1,74	3,79	5,81	0,1	3,65	12,48	0,26	47,83	22,77
	5	Zn	3,0	8,15	11,21	1,5	5,72	2,12	1,5	2,61	10,45	1,5	4,34	1,72	4,21	2,85	0,54
	6	Pb	0,49	4,72	3,72	0,29	0,27	0,37	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,02	4,12	1,96
Урух	7	Cr	2,46	2,21	2,78	0,47	4,53	0,49	1,12	2,76	0,2	0,2	0,2	1,18	1,63	2,2	0,79
	8	Ni	0,63	1,5	3,02	0,31	2,49	3,0	0,08	0,88	0,2	0,94	0,5	0,2	0,62	1,7	0,37
	9	Mo	0,35	0,35	0,36	0,84	0,34	0,35	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,74	2,01	1,41
	10	Mn	3,63	4,35	6,18	3,26	5,34	1,72	1,0	2,53	7,25	1,19	7,58	2,99	4,24	50,43	12,19
	11	Zn	1,5	11,71	81,19	7,15	4,47	4,77	5,96	1,5	4,49	2,41	10,18	1,5	4,86	1,85	6,77
	12	Pb	0,18	7,39	21,54	0,2	0,27	0,39	4,9	0,55	0,1	0,1	6,53	0,1	2,03	2,04	3,87
Черем	13	Cr	1,41	0,2	0,58	0,2	0,2	0,52	0,2	0,42	0,2	0,2	1,28	0,7	1,81	1,32	
	14	Ni	7,39	0,62	2,86	0,78	7,32	1,12	1,22	0,29	1,86	0,72	0,69	0,51	0,70	4,99	1,1
	15	Mo	0,71	0,34	0,38	1,31	0,81	0,74	0,72	0,2	0,38	0,1	0,59	0,1	0,69	0,78	0,78
	16	Mn	5,66	3,64	9,7	3,88	5,41	4,71	10,16	1,38	54,84	0,1	6,54	19,16	60,42	16,69	11,8
	17	Zn	8,49	10,67	9,08	3,42	9,37	6,29	7,06	1,75	5,42	1,75	4,65	2,39	5,23	2,44	0,59
	18	Pb	3,74	10,89	4,85	0,56	0,54	0,1	0,1	0,1	4,69	5,16	0,1	0,1	1,49	4,59	4,41
Черек	19	Cr	5,6	4,68	9,02	0,37	0,49	0,9	0,3	2,07	17,31	0,92	1,63	0,70	0,53	0,2	1,7
	20	Ni	2,48	1,34	7,49	0,67	2,26	0,73	0,05	0,26	4,06	0,2	0,2	0,2	0,33	1,22	1,77
	21	Mo	0,55	0,29	0,5	0,65	0,21	0,45	0,16	0,1	1,04	0,46	0,1	0,1	0,43	2,04	6,04
	22	Mn	8,23	9,13	6,18	7,06	4,34	3,6	4,15	3,04	8,45	2,28	22,83	2,05	1,48	9,45	18,2
	23	Zn	13,7	13,03	27,8	5,0	11,22	4,84	6,14	1,5	20,39	1,9	54,57	1,5	3,45	2,54	2,12
	24	Pb	5,48	4,98	15,0	0,88	0,44	0,44	3,1	0,25	7,73	0,1	15,54	0,1	1,14	6,45	2,18

табл. 4 последовательно выбирали по одной выборке с одинаковыми номерами. Значения концентраций выборок объединяли в общей возрастающей последовательности, например, в виде:

$$y_1 x_2 x_3 y_4 x_5 y_6 \dots,$$

где y_i концентрация летней выборки с номером N (табл. 4); x_i концентрация зимней выборки с тем же номером N (табл. 3).

Далее рассчитывалась величина u_0 критерия по формуле:

$$u_0 = T_1 - \frac{n_1(n_1 + 1)}{z},$$

где T_1 – меньшая сумма индексов в сравниваемых выборках; n_1 – число значений концентраций в выборке с суммой индексов T_1 .

Оценку значимости отличия производили по величине критерия Z , рассчитываемого по формуле:

$$Z = \frac{u_0 - 0,5 m^* n^* - 0,5}{\sqrt{\frac{m^* n^* (m^* + n^* + 1)}{12}}},$$

где m^* – число данных в большей из сравниваемых выборок; n^* – число данных в меньшей из сравниваемых выборок.

В случае сравнения зимних и летних проб речной воды $m^* = n^* = 15$, в случае сравнения летних проб речной воды и проб дождевой воды $m^* = 15$, а $n^* = 14$. Значения критерия записывали в столбец № 7 табл. 5. Если значение критерия попадало в интервал: $-1,28 < Z < 1,28$, отличие между двумя сравниваемыми выборками концентраций считалось незначимым с вероятностью 90 %, в противном случае – отличие принималось за значимое. Далее процесс повторялся для сравнения каждой летней выборки из табл. 4 с соответствующей выборкой проб дождевой воды из табл. 2. Значения критерия представлены в столбце № 8 табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 5. В столбце № 4 таблицы записаны средние выборочные значения концентраций загрязняющих веществ в зимних пробах речной воды, в столбце № 5 – средние выборочные значения концентраций загрязняющих веществ в летних пробах речной воды, в столбце № 6 – средние выборочные значения концентраций загрязняющих веществ в пробах дождевой воды. В столбце № 7 записаны величины значимости отличий летних проб речной воды от соответствующих зимних проб, в столбце № 8 – величины значимости отличий летних проб речной воды от проб дождевой воды. В столбцах 7 и 8 значимые отличия выделены жирным курсивом.

Таблица 5. Оценка значимости отличий зимних и летних проб
Table 5. Assessment of significance of winter and summer samples

Река	№	ТМ	Среднее содержание в зимней пробе речной воды, Сз	Среднее содержание в летней пробе речной воды, Сл	Среднее содержание в пробе дождевой воды, Сд	Значимость отличия зимних и летних проб, Zз-л	Значимость отличия летних и дождевых проб, Zл-д	Вывод о возможности присутствия соединений тяжелых металлов на поверхности водосбора
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Малка	1	Cr	0,51	4,34	0,76	-2,22	-0,44	-
	2	Mn	3,33	8,62	5,17	-2,76	-1,37	Возможно
	3	Mo	0,24	0,31	0	-1,86	-4,60	Возможно
	4	Ni	0,69	4,24	2,01	-2,36	-1,87	Возможно
	5	Pb	0,83	1,24	1,72	-1,18	-1,44	-
	6	Zn	3,27	4,09	7,14	-1,06	-2,16	-
Урух	7	Cr	0,79	1,55	0,76	-2,09	-1,46	Возможно
	8	Mn	3,46	7,59	5,17	-2,63	-1,46	Возможно
	9	Mo	0,47	0,49	0	-0,17	-4,60	-
	10	Ni	1,09	1,10	2,01	-0,12	-2,05	-
	11	Pb	0,93	3,35	1,72	-1,26	-1,29	-
	12	Zn	2,92	10,02	7,14	-2,22	-2,75	Возможно
Чегем	13	Cr	0,63	0,63	0,76	-0,21	-0,57	-
	14	Mn	2,40	14,27	5,17	-3,29	-1,55	Возможно
	15	Mo	0,41	0,58	0	-2,09	-4,60	Возможно
	16	Ni	0,45	2,14	2,01	-3,38	-2,38	Возможно
	17	Pb	0,95	2,76	1,72	-1,82	-0,68	-
	18	Zn	4,24	5,24	7,14	-1,53	-1,00	-
Черек	19	Cr	0,36	3,09	0,76	-3,54	-1,11	-
	20	Mn	5,56	7,36	5,17	-3,44	-0,54	-
	21	Mo	0,59	0,87	0	-1,47	-4,60	Возможно
	22	Ni	0,63	1,55	2,01	-1,20	-1,48	-
	23	Pb	0,68	4,25	1,72	-2,53	-0,35	-
	24	Zn	2,37	11,31	7,14	-2,90	-1,50	Возможно

Если среднее выборочное значение концентрации загрязняющих веществ в летних пробах речной воды (столбец № 5) выше, чем соответствующее выборочное среднее в зимних пробах речной воды (столбец № 4) и выше, чем выборочное среднее в пробах дождевой воды (столбец № 6), можно предположить, что дополнительное количество загрязняющих веществ смывается дождевой водой в реку с поверхности водосбора. Использование метода Уилкоксона-Манна-Уитни позволяет оценить этот факт с точки зрения статистической значимости. В тех случаях, когда отличие летней пробы от зимней и от пробы дождевой воды признано значимым, можно с вероятностью 90 % утверждать, что, смыв дополнительного количества загрязняющих веществ в реку осуществляется осадками с поверхности водосбора.

В столбце № 9 представлены качественные выводы о возможности присутствия того или иного загрязняющего вещества на водосборе соответствующей реки.

ВЫВОДЫ

Предложенный подход статистической обработки многолетних данных с применением непараметрического критерия Уилкоксона-Манна-Уитни позволяет провести качественную оценку уровня содержания загрязняющих веществ двойного генезиса с учетом их естественного присутствия в составе горных пород и почвогрунтов, слагающих водосборы рек, в пределах которых происходит формирование химического состава воды. Таким образом, по результатам проведенной работы в соответствии с предельно допустимыми концентрациями распространенных загрязняющих веществ в водных объектах рыбохозяйственного назначения на водосборе р. Малка возможно наличие повышенного содержания Mn, Mo, Ni; на водосборе р. Урух – повышенного содержания Cr, Mn, Zn; на водосборе р. Чегем возможно повышенное содержание Mn, Mo, Ni; на водосборе р. Черек – повышенное содержание Mo, Zn. Для каждой реки выявлены ингредиенты, концентрации которых превышают фоновые.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при подготовке методических рекомендаций по определению регионального природного фона загрязняющих веществ двойного генезиса, его сезонного дифференцирования, а также при разработке региональных допустимых концентраций загрязняющих веществ.

Введение региональных допустимых концентраций по бассейнам рек позволит исправить ситуацию, когда значения ПДК занижены и не могут быть соблюдены в силу естественных причин, обусловленных природным фоном, а также использовать региональные нормативы вместо ПДК при нормировании сбросов загрязняющих веществ в составе сточных вод при управлении антропогенной нагрузкой на водные объекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы. Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2012. 199 с.
2. Газаев Х.-М.М., Атабиева Ф.А., Кучменова И.И., Жинжакова Л.З. Особенности формирования химического состава воды ледниковой реки Черек-Безенгийский // Вода: химия и экология. 2016. № 3 (93). С. 73–77.
3. Дмитриев В.В., Фрумин Г.Т. Экологическое нормирование и устойчивость природных систем. СПб.: Наука, 2004. 294 с.
4. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал. Биология. 1998. № 5. С. 23–29.
5. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 310 с.
6. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / пер. с англ. М.: Мир, 1987. 288 с.
7. Sabo A, Gani A. M, Ibrahim A. Q Pollution Status of Heavy Metals in Water and Bottom Sediment of River Delimi in Jos, Nigeria. *American Journal of Environmental Protection*, 2013, vol. 1, no 3, pp. 47–53.
8. Lomsadze Z., Makharadze K., Pirtskhalava R. The ecological problems of rivers of Georgia (the Caspian Sea basin). *Annals of Agrarian Science*, 2016, vol. 14, no 3, pp. 237–242.
9. Войткевич В.Г., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 183 с.
10. Бутаев А.М., Гуруев М.А., Магомедбеков У.Г., Осипова Н.Ф., Магомедрасулова Х. М., Магомедова А. Д., Мухучев А.А. Тяжелые металлы в речных водах Дагестана // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2006. № 26. С. 43–50.
11. Ресурсы поверхностных вод суши. Т. 8. Северный Кавказ / под ред. В.В. Куприянова. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 448 с.
12. Елисеева И.И., Юзбашев М.М. Общая теория статистики. М.: Финансы и статистика. 2001. 480 с.
13. Чередник Е.А., Жинжакова Л.З., Отарова А.С. Многолетние данные состава основных водных артерий и малых рек Центрального Кавказа по физическим и химическим параметрам. Свидетельство о регистрации базы данных RU 2019620642, 18.04.2019. Заявка № 2019620399 от 26.03.2019.
14. Никифорова Ю.Ю. Статистические методы в экологии и природопользовании. 2019. 87 с.

REFERENCES

1. Gagarina O.V. Assessment and normalization of natural waters quality: criteria, methods, existing problems. *Uchebno-metodicheskoye posobiye*. Izhevsk: Izd-vo «Udmurtskiy universitet» [Udmurt University], 2012. 199 p. (in Russ.).
2. Gazayev K.-M.M., Atabiyeva F.A., Kuchmenova I.I., Zhinzhakova L.Z. Special features of the glacial Cherek-Bezengiyskiy River water chemical composition formation. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and ecology], 2016, no 3 (93), pp. 73–77 (in Russ.).

3. Dmitriyev V.V., Frumin G.T. Ecological normalization and sustainability of natural systems. SPb.: *Nauka*, 2004. 294 p. (in Russ.)
4. Budnikov G.K. Heavy metals in ecological monitoring of aquatic systems. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal. Biologiya*. [Soros educational journal. Biology], 1998, no 5, pp. 23–29 (in Russ.).
5. Nikanorov A.M., Zhulidov A.V. Bio/monitoring of heavy metals in fresh water ecosystems. L.: Gidrometeoizdat, 1991. 310 p. (in Russ.).
6. Mur Dzh., Ramamurti S. Heavy metals in natural waters: control and assessment of the impact. M.: Mir, 1987. 288 p. (in Russ.).
7. Sabo A, Gani A. M, Ibrahim A. Q Pollution Status of Heavy Metals in Water and Bottom Sediment of River Delimi in Jos, Nigeria. *American Journal of Environmental Protection*, 2013, vol. 1, no 3, pp. 47–53.
8. Lomsadze Z., Makharadze K., Pirtskhalava R. The ecological problems of rivers of Georgia (the Caspian Sea basin). *Annals of Agrarian Science*, 2016, vol. 14, no 3, pp. 237–242.
9. Voytkovich V.G., Miroshnikov A.Ye., Povarennykh A.S., Prokhorov V.G. Brief reference book on geo/chemistry. M.: Nedra, 1977. 183 p. (in Russ.).
10. Butayev A.M., Guruyev M.A., Magomedbekov U.G., Osipova N.F., Magomedrasulova K.H. M., Magomedova A. D., Mukhuchev A.A. Heavy metals in river waters of Dagestan. *Vestnik Dagestanskogo nauchnogo tsentra RAN*. [Herald of the Russian Academy of Sciences Dagestan Scientific Center], 2006, no 26, pp. 43–50 (in Russ.).
11. Resources of inland surface waters. Vol. 8. Northern Caucasus pod red. kand. geogr. nauk V.V. Kupriyanova. L.: Gidrometeoizdat, 1973. 448 p. (in Russ.).
12. Yeliseyeva I.I., Yuzbashev M.M. General theory of statistics. M.: *Finansy i statistika* [Finance and statistics], 2001. 480 p. (in Russ.).
13. Cherednik E.A., Zhinzhakova L.Z., Otarova A.S. Many-year data of the Central Caucasus main water arteries and small rivers' water chemical composition in terms of physical and climatic parameters. *Svidetel'stvo o registratsii bazy dannykh* [Certificate of the database registration] RU 2019620642, 18.04.2019. *Zayavka* [Application], no 2019620399 of 26.03.2019 (in Russ.).
14. Nikiforenko Y.Y. Statistical methods in ecology and nature use. Uchebnoye posobiye, 2019. 87 p. (in Russ.).

Сведения об авторах:

Алита Сергей Леонидович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГБУ «Высокогорный геофизический институт», 360030, Россия, Кабардино-Балкарская республика, г. Нальчик, пр-т Ленина, д. 2; ORCID: 0000-0001-7424-5834; e-mail: alitasergei@yandex.ru

Атабиева Фатимат Адраевна, канд. хим. наук, и. о. заведующей лабораторией аналитической химии, ФГБУ «Высокогорный геофизический институт», 360030, Кабардино-Балкарская республика, г. Нальчик, пр-т Ленина, д. 2; ORCID: 0000-0002-4452-0310; e-mail: atabieva0812@mail.ru

Чередник Елена Александровна, научный сотрудник, ФГБУ «Высокогорный геофизический институт», 360030, Россия, Кабардино-Балкарская республика, г. Нальчик, пр-т Ленина, д. 2; ORCID:0000-0003-0432-0653; e-mail: elena.cherednik@mail.ru

Отарова Асият Салиховна, младший научный сотрудник, ФГБУ «Высокогорный геофизический институт», 360030, Россия, Кабардино-Балкарская республика, г. Нальчик, пр-т Ленина, д. 2; ORCID:0000-0002-4452-0310; e-mail: otarova08@mail.ru

About the authors:

Sergey L. Alita, Candidate of Physical/mathematical Sciences, Senior Researcher, High-Mountain Geophysical Institute, pr. Lenina, 2, Nalchik, 360030, Kabardino-Balkar Republic, Russia; ORCID: 0000-0001-7424-5834; e-mail: alitasergei@yandex.ru

Fatimat A. Atabieva, Candidate of Chemical Sciences, Acting Head of the Laboratory of Analytical Chemistry, High-Mountain Geophysical Institute, pr. Lenina, 2, Nalchik, 360030, Kabardino-Balkar Republic, Russia; ORCID: 0000-0002-4452-0310; e-mail: atabieva0812@mail.ru

Elena A. Cherednik, Researcher, High-Mountain Geophysical Institute, pr. Lenina, 2, Nalchik, 360030, Kabardino-Balkar Republic, Russia; ORCID:0000-0003-0432-0653; e-mail: elena.cherednik@mail.ru

Asiyat S. Otarova, Junior Researcher, High-Mountain Geophysical Institute, pr. Lenina, 2, Nalchik, 360030, Kabardino-Balkar Republic, Russia; ORCID:0000-0002-4452-0310; e-mail: otarova08@mail.ru