

На правах рукописи



Малкова Мария Александровна

**МОНИТОРИНГ ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО
НАЗНАЧЕНИЯ И ПОИСК ПУТЕЙ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» на кафедрах «Физика» и «Прикладная экология».

Научный руководитель:	Кантор Евгений Абрамович доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Сафарова Валентина Исаевна доктор химических наук, профессор, начальник ГБУ РБ УГАК Шагидуллина Раиса Абдулловна доктор химических наук, начальник Управления государственной экологической экспертизы и нормирования воздействия на окружающую среду Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования « Казанский (Приволжский) федеральный университет » (ФГАОУ ВО КФУ)

Защита состоится «15» октября 2019 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.200.12 при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.65, корп.1, ауд.202

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке РГУ нефти и газа (НИУ) И.М. Губкина и на сайте университета <http://www.gubkin.ru>.

Автореферат разослан «__»_____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.200.12
доктор химических наук

Иванова Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Качество питьевой воды часто не удовлетворяет принятым в Российской Федерации нормам. Высокая антропогенная нагрузка на водные объекты приводит к ухудшению качества воды водоисточника.

Одним из наиболее важных требований к качеству воды хозяйственно-питьевого назначения относят отсутствие возбудителей инфекционных, паразитарных заболеваний и глистных инвазий. Поэтому возникает необходимость их обезвреживания. Хлорирование является наиболее распространенным и надежным методом обеззараживания питьевой воды. Однако такой способ приводит к образованию продуктов хлорирования – галогенорганических соединений, - большая часть которых приходится на тригалогенметаны (ТГМ). В эту группу соединений относят хлороформ CHCl_3 (ТХМ), бромдихлорметан CHBrCl_2 (БДХМ), дибромхлорметан CHBr_2Cl (ДБХМ) и бромформ CHBr_3 (ТБМ).

Компоненты ТГМ могут оказывать существенное негативное влияние на здоровье населения. Они обладают полиморфизмом токсического действия и способностью вызывать отдаленные эффекты, например канцерогенез. Большой интерес к качественному и количественному содержанию ТГМ в питьевой воде обусловлен как особенностями воздействия веществ этой группы на организм человека, так и массовостью населения в России и за рубежом, потребляющего и использующего в течение многих лет питьевую воду, технологический процесс обеззараживания которой включал стадию хлорирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке:

- РГНФ, проект «Эколого-гигиеническая оценка влияния качества воды на здоровье населения (на примере г. Уфы)» №15-16-02009/15, №15-16-02009/16;
- грант Академии наук Республики Башкортостан молодым ученым и молодежным научным коллективам в 2017 году, проект «Роль Павловского водохранилища в формировании химического состава воды реки Уфа по некоторым показателям качества воды»;
- Государственное задание №5.12863.2018/8.9, проект «Разработка системы идентификации и количественного анализа экологических рисков, возникающих при водоснабжении крупной городской агломерации».

Степень разработанности проблемы. Имеется достаточное количество российских и зарубежных публикаций, посвященных изучению выявления закономерностей образования ТГМ и их влиянию на здоровье населения. Тем не менее, не существует универсального алгоритма прогнозирования концентрации

ТГМ и его компонентов, поскольку матрица исходной воды может существенно отличаться.

Целью работы является мониторинг ТГМ в воде хозяйственно-питьевого назначения (на примере поверхностного и инфильтрационных водозаборов г. Уфы).

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- мониторинг содержания компонентов ТГМ в питьевой воде;
- сопоставление результатов мониторинга, полученных для водозаборов поверхностного и инфильтрационного типов;
- оценка возможности прогнозирования качества питьевой воды по содержанию ТГМ и компонентов;
- исследование взаимосвязи между качеством питьевой воды, определяемым содержанием ТГМ, с заболеваемостью населения;
- оценка канцерогенного и неканцерогенного рисков здоровью населения, связанных с потреблением хлорированной питьевой воды;
- оценка образования броморганических ТГМ при хлорировании воды с использованием электролиза раствора хлорида натрия и поиск путей снижения бромсодержащих ТГМ в питьевой воде.

Научная новизна работы. На основании математической обработки данных многолетних наблюдений (1995-2017гг.) установлено, что вклад детерминированных компонент в изменчивость содержания компонентов ТГМ в питьевой воде поверхностного и инфильтрационных водозаборов г. Уфы составляет 75-98%.

Найдены уравнения, которые могут быть использованы для прогнозирования содержания ТГМ в питьевой воде на основании данных о дозе введенного для обеззараживания хлора, мутности, цветности, окисляемости воды и расхода воды на водоисточнике.

Выявлено, что наибольшую опасность в отношении канцерогенного риска здоровью человека среди компонентов ТГМ в период 1997-2013 гг. на поверхностном (ПВ) и инфильтрационном водозаборах (ИБ1) города Уфы представляет БДХМ, на инфильтрационном водозаборе (ИБ2) - ДБХМ.

На основании данных о первичной и общей заболеваемости населения г Уфы за период 2002-2013 гг., в целом, выявлено отсутствие статистически значимой связи между показателями заболеваемости населения (злокачественные новообразования, болезни крови, эндокринные заболевания, болезни системы кровообращения, болезни органов дыхания, болезни органов пищеварения, кожные болезни, болезни опорно-двигательного аппарата, болезни мочеполовой системы,

врожденные уродств) и содержанием ТГМ в питьевой воде поверхностного и инфильтрационного водозаборов.

Практическая значимость. Предложены подходы, позволяющие прогнозировать концентрацию ТГМ и составляющих компонентов на основании данных о мутности, цветности и окисляемости исходной воды, а также дозы введенного для обеззараживания хлора. Разработано учебное пособие для врачей «Эколого-гигиенические риски здоровью человека при употреблении питьевых вод в условиях промышленного города»; зарегистрированы две базы данных (свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016620652 от 23.05.2016; № 2017620028 от 10.01.2017). Сформулированы рекомендации по снижению концентраций бромсодержащих компонентов ТГМ в питьевой воде.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты оценки загрязненности водоисточника и питьевой воды ТГМ и компонентами (ПВ и ИВ).
2. Математические зависимости для прогнозирования концентрации ТГМ и компонентов в питьевой воде.
3. Результаты оценки связи между показателями заболеваемости населения и качества питьевой воды в отношении содержания ТГМ.
4. Результаты оценки канцерогенного и неканцерогенного рисков здоровью населения вследствие потребления хлорированной питьевой воды, содержащей ТГМ.
5. Результаты оценки образования броморганических ТГМ при хлорировании воды продуктами электролиза водного раствора хлорида натрия с добавками бромида натрия.

Соответствие паспорту специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 03.02.08: принципы и механизмы системного экологического мониторинга, аналитического контроля в легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслях промышленности (пункт 4.3). В работе проводится мониторинг питьевой воды поверхностного и инфильтрационного водозаборов г. Уфы в отношении ТГМ, образующихся в результате процессов химической обработки воды.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлены на: Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения» (Уфа, 2015); IX Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в

области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2015); VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2015); 67-й Научно-Технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2016); XV международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2016); X Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2016); Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 2017); XIX Международной молодежной научно-практической конференции (Новосибирск, 2017); 69-й Научно-Технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2018).

Публикации. Результаты работ отражены в 21 научных трудах: 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 статья в издании, включённом в международную реферативную базу данных Scopus, 2 базы данных, 1 статья в других изданиях, 1 учебное пособие, 12 работ в материалах конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, основных выводов и приложений и изложена на 166 страницах, включает 81 таблицу, 40 рисунков. Библиография содержит 183 источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлены некоторые сведения по проблеме обеззараживания воды. Рассмотрены преимущества и недостатки основных процессов хлорирования питьевой воды, описаны предшественники образования ТГМ и факторы, влияющие на их образование. Указано влияние компонентов ТГМ на здоровье человека. Некоторые результаты анализа литературы по тематике работы отражены в статье «Некоторые проблемы образования тригалогенметанов при хлорировании питьевой воды» (Малкова М.А., «Вестник молодого ученого УГНТУ» 2016. № 3 (7). С. 68-74).

Во второй главе суммированы сведения об объектах и методах исследования. В качестве объектов исследования выбрана система водоснабжения Уфы, включающая водоисточник (р. Уфа, створы 1,2,3) и питьевую воду (резервуар чистой воды, (РЧВ)) поверхностного (ПВ, (РЧВ2)) и инфильтрационных (ИБ1 (РЧВ1), ИБ2 (РЧВ3)) водозаборов (рис.1), показатели заболеваемости

населения.

Для решения поставленных задач использованы: теория нечетких множеств для ранжирования ТГМ по временным периодам и веществам; метод анализа временных рядов, дифференцирующий анализируемые данные на сезонную, тренд-циклическую и случайную компоненты; корреляционный анализ для сопоставления показателей качества воды, дозы хлора, заболеваемости населения с содержанием компонентов ТГМ в РЧВ; корреляционно-регрессионный анализ (КРА) для поиска уравнений зависимости компонентов ТГМ от дозы хлора и некоторых обобщенных показателей качества воды.

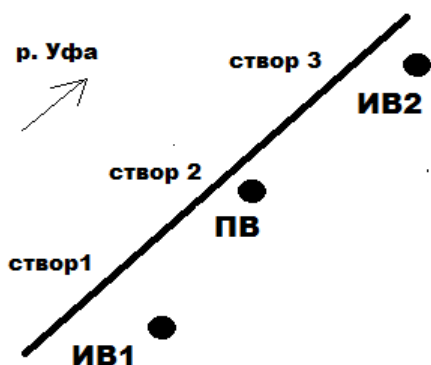


Рисунок 1 - Схема расположения водозаборов

В соответствии с методическими рекомендациями МР 2.1.4.0032-11 «Интегральная оценка питьевой воды централизованных систем водоснабжения по показателям химической безвредности» и руководству Р 2.1.10.1920-04 «Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду» проведена оценка

канцерогенного, неканцерогенного и популяционного рисков здоровью населения. Определение ТГМ проводили методом хроматографического анализа (хроматограф "MEGA") равновесного пара с автоматизированной пробоподготовкой при температуре 70⁰С.

В третьей главе представлены основные результаты и их обсуждение. **Оценка содержания ТГМ в водоисточнике.** Результаты многолетних наблюдений содержания ТГМ в водоисточнике показывают, что броморганические соединения значительно уступают по содержанию ТХМ. Среднемноголетние значения содержания ТХМ, БДХМ, ДБХМ и ТБМ (1995-2014 гг.) составляют 0,30 мкг/дм³, 0,03 мкг/дм³, 0,03 мкг/дм³, 0,01 мкг/дм³ соответственно. Начиная с 2000 года, ТБМ в составе речной воды не фиксировался. ПДК по всем компонентам ТГМ за исследуемый период не превышены ни разу.

Оценка содержания ТГМ в питьевой воде. За весь период наблюдений по компонентам ТГМ более загрязненной является питьевая вода ПВ. Причина заключается в применяемой технологии двойного хлорирования, в результате которой проводится введение хлора предварительно во всасывающие водоводы 1-го подъема и окончательно после фильтров. Эта мера необходима в связи с высокой протяженностью магистральных водоводов и водоразводящих сетей и

необходимостью поддержания содержания в них остаточного активного хлора на нормативном уровне.

Несмотря на встречающиеся превышения значений истинных концентраций по сравнению с ПДК, среднегодовые значения компонентов ТГМ в РЧВ 1-3 в подавляющем большинстве случаев ниже ПДК на 1-3 порядка.

Теснота связи между временными рядами истинных концентраций компонентов ТГМ на водозаборах ИВ1, ПВ и ИВ2 характеризуется как слабая и умеренная ($r = 0,11 - 0,38$). Заметная сила связи наблюдается при корреляции временных рядов ТХМ между ПВ и ИВ2 ($r = 0,61$), что, возможно, связано со схожестью матрицы воды, подвергающейся хлорированию.

Ранжирование по содержанию ТГМ и временным периодам. Критерием ранжирования ТГМ по содержанию его компонентов принята относительная концентрация вещества (отношение фактической концентрации к ПДК) по временным периодам – коэффициент суммации по компонентам ТГМ. Веществам и временным периодам присвоены ранги (чем выше ранг, тем большая степень влияния исследуемого параметра). Выявлено, что в наибольшей степени на качество питьевой воды влияют ТХМ и БДХМ. На ПВ содержание ТХМ характеризуется максимальным 4 рангом, на ИВ1 и ИВ2 – 3 рангом. Для ИВ1 и ИВ2 максимальный ранг имеет БДХМ (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты ранжирования компонентов ТГМ в питьевой воде водозаборов ИВ1, ПВ и ИВ2

Водозабор Компонент	Ранг		
	ИВ1	ПВ	ИВ2
ТХМ	3	4	3
БДХМ	4	3	4
ДБХМ	2	2	2
ТБМ	1	1	1

В результате ранжирования временных периодов (месяцев) по степени загрязненности компонентами ТГМ (рис.2) выявлено, что на водозаборе ИВ1 наиболее опасными периодами являются апрель и октябрь (ранги 11 и 12), что связано с весенним и осенним половодьями. Для водозаборов ПВ и ИВ2 опасным является период с июня по октябрь (ранги 8 – 12), что может быть связано с интенсивным цветением фитопланктона в весенне-летний период и его дальнейшим отмиранием. Это приводит к необходимости увеличения дозы хлора. Как и на ПВ и ИВ2, на ИВ1 весна характеризуется неустойчивым состоянием.

В целом, самым «грязным» является летне-осенний период (ранги 9 - 12); конец осени и начало зимы характеризуется средними значениями рангов (5 - 8), наиболее «чистым» периодом можно считать зимний, включая начало весны (март) (ранги 1 - 3).

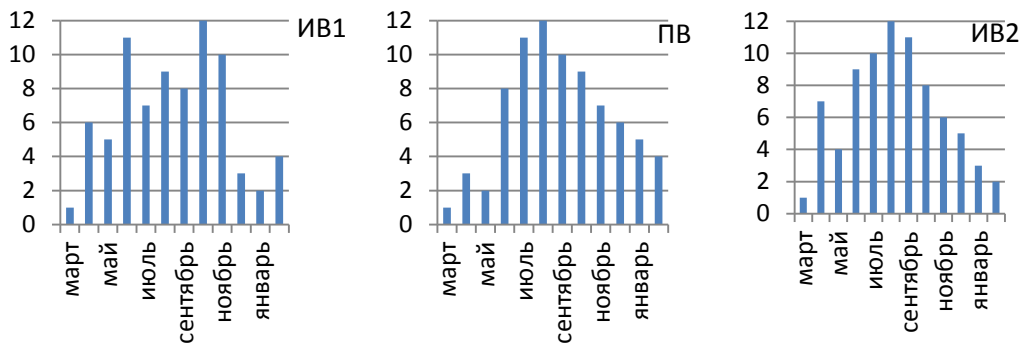


Рисунок 2 –
Ранги месяцев
по содержанию
компонентов
ТГМ на
водозаборах
ИБ1, ПВ, ИБ2

Сезонная декомпозиция. При описании содержания компонентов ТГМ в РЧВ 1-3 водозаборов ИБ1, ПВ и ИБ2 методом анализа временных рядов использована аддитивная модель. Декомпозиция временного ряда показывает, что основной вклад в изменение общей суммы квадратов отклонений элементов ряда от среднего вносится случайными колебаниями (табл. 2).

Во временных рядах содержания компонентов ТГМ в питьевой воде на трех водозаборах доминирующей является случайная компонента. Заметный вклад сезонной компоненты наблюдается на водозаборах ПВ и ИБ2. Вклад тренд-циклической компоненты практически отсутствует. Соотношение компонент временных рядов содержания ДБХМ и ТБМ для разных водозаборов отличается несущественно: тренд-циклическая компонента держится на уровне 5 - 14%, сезонная – 3 - 9%, случайная – 76 - 91%. На ПВ доля сезонной компоненты временного ряда содержания БДХМ увеличена в несколько раз по сравнению с ИБ1 и ИБ2 (табл.2).

Таблица 2 – Соотношение компонент временного ряда концентраций ТГМ в РЧВ для ИБ1, ПВ и ИБ2, %

Компонент ТГМ	ИБ1			ПВ			ИБ2		
	$tr_t + c_t$	s_t	ε_t	$tr_t + c_t$	s_t	ε_t	$tr_t + c_t$	s_t	ε_t
ТХМ	0,2	2,3	97,5	0,0	43,1	56,9	0,0	37,1	62,9
БДХМ	7,8	2,9	89,3	12,6	33,5	53,9	17,2	8,0	74,8
ДБХМ	14,2	9,3	76,5	10,9	5,6	83,5	14,6	5,8	79,6
ТБМ	8,9	5,7	85,4	5,1	3,1	91,8	6,2	2,4	91,4

Моделирование концентрации ТГМ. Несмотря на то, что качество питьевой воды отвечает нормативным требованиям в отношении содержания ТГМ и его компонентов, поиск возможности прогнозирования представляется целесообразным. Это связано с тем, что существует возможность повышения канцерогенного и неканцерогенного рисков либо в целом по ТГМ, либо по его компонентам.

Моделирование содержания ТХМ в зависимости от времени. Обработка временного ряда содержания ТХМ (1995 - 2016 гг.) в питьевой воде водозабора ПВ

(РЧВ2) с помощью линейного уравнения показывает, что связь между истинными и рассчитанными значениями содержания ТХМ отсутствует ($r = 0,18$) (рис.3), вероятно в связи высокой долей случайных величин.

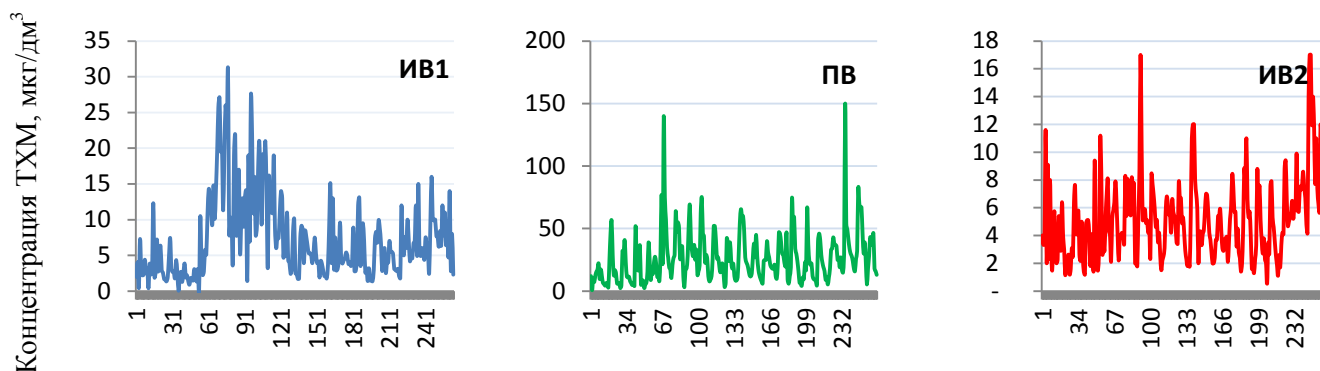


Рисунок 3 - Временной ряд содержания трихлорметана в РЧВ

Выявление связи между содержанием ТГМ и дозой хлора. По опубликованным данным доза хлора (D_{Cl}) часто рассматривается как критерий образования ТГМ.

Водозабор ПВ. Полученные зависимости «концентрация ТГМ – D_{Cl} » на водозаборе ПВ характеризуются низким значением коэффициента детерминации (R^2 варьируется в пределах 0,04 до 0,23) (табл.3). Низкое значение R^2 препятствует использовать полученные уравнения для прогнозирования ТГМ и его компонентов. С целью снижения влияния случайной компоненты представляется целесообразным включить в обработку экспериментально полученных результатов этапы сглаживания исходных данных. Наиболее простым математическим способом является вычисление средних значений (рис.4).

Значение r между временными рядами средних месячных значений D_{Cl} и средних месячных значений суммарной концентрации ТГМ (рис.4) свидетельствуют о высокой силе связи (0,77). Помимо этого, высокое значение r выявлено между D_{Cl} и концентрацией ТХМ (0,84). Найдены параметры линейных зависимостей «усредненная D_{Cl} – усредненная концентрация ТГМ и компонентов» (табл.3).

По сравнению с результатами, полученными при анализе исходных временных рядов, расчеты сглаженных рядов показали более высокое значение R^2 (0,6 - 0,7) для суммарной концентрации ТГМ и ТХМ (табл.3).

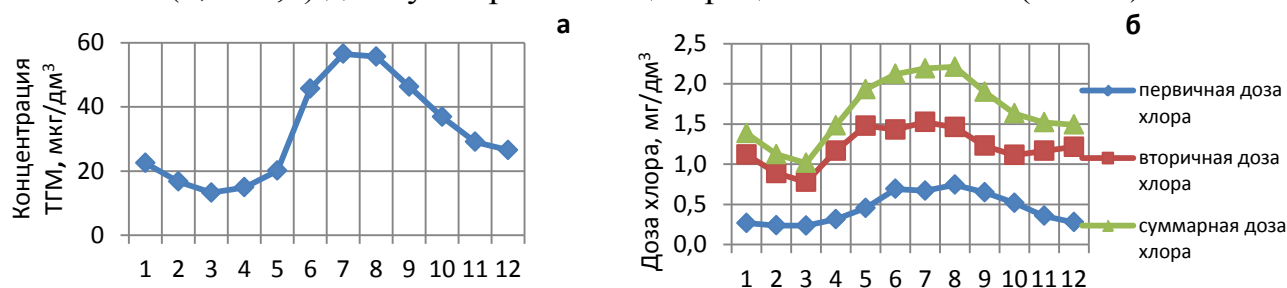


Рисунок 4 – Средние значения по месяцам в период 1995-2016 гг. на ПВ

а) суммарная концентрация ТГМ, мкг/дм³; б) первичная, вторичная и суммарная дозы хлора, мг/дм³Таблица 3 - Параметры линейного соотношения вида $y_i = k_i \times D_{Cl} + b_i$ «концентрация ТГМ – доза хлора» (1) и «средняя месячная концентрация ТГМ – средняя месячная доза хлора» (2) на ПВ*

Компонент \ Параметр	k		b		R ²		S		F		A, %	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
ТГМ (i=1)	15,2	27,1	7,4	-15,3	0,2	0,6	19,6	10,3	58,8	15,5	59,9	24,9
ТХМ (i=2)	14,7	27,1	4,3	-17,9	0,2	0,7	18,0	8,9	65,6	19,8	66,0	24,5
БДХМ (i=3)	0,6	1,0	2,5	1,8	0,0	0,1	2,1	1,4	8,6	1,2	94,7	46,4
ДБХМ (i=4)	-0,2	-0,3	0,6	0,9	0,1	0,6	0,4	0,1	12,7	10,9	98,6	83,5

Водозабор ИВ2. Анализ тенденции изменения D_{Cl} показывает, что за период 1996-2017 гг. произошел ее рост более чем на 30% (рис. 5).

Тенденция повышения тренда характерна и для суммарной концентрации ТГМ (рис.5). Полученные зависимости «концентрация ТГМ – D_{Cl} » характеризуются низким значением R^2 , находящимся в пределах от 0,01 до 0,10 (табл.4).

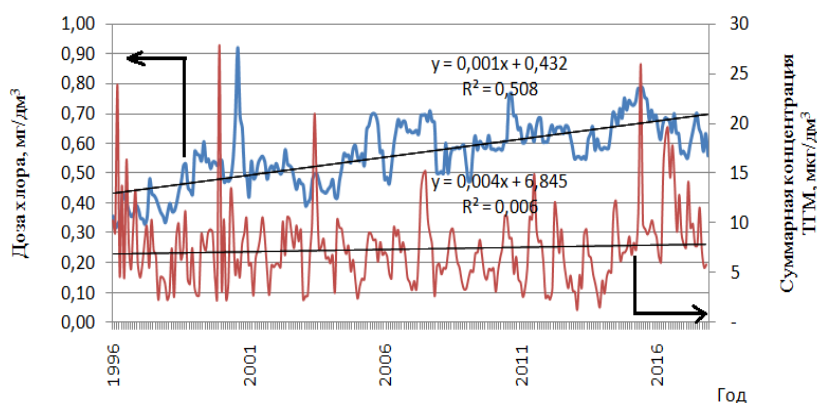
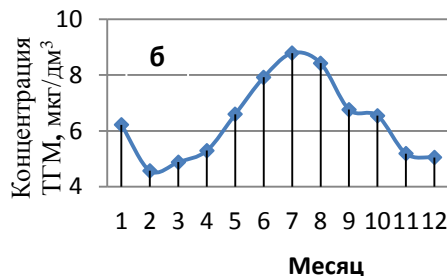
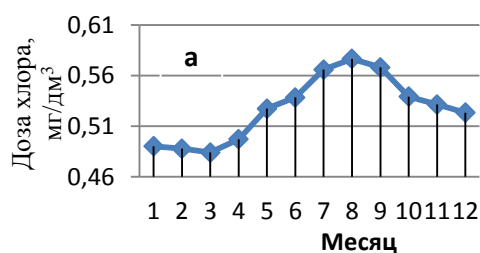


Рисунок 5 – Временной ряд дозы хлора и суммарной концентрации ТГМ на водозаборе ИВ2 (1996 - 2017 гг.)

Для повышения связи между параметрами проведено сглаживание временных рядов за счет нахождения среднего месячного (рис.6). Действительно, величина r свидетельствует о том, что между усредненными значениями D_{Cl} и суммарной концентрацией ТГМ, ТХМ, БДХМ существует высокая сила связи (по шкале Чеддока) ($r = 0,79; 0,81; 0,77$ соответственно). И только между дозой хлора и ДБХМ связь характеризуется как слабая ($r = -0,28$) (табл.4).

Рисунок 6 – Средние значения по месяцам в период 1995-2016 гг. на ИВ2 а) доза хлора, мг/дм³ б) суммарная концентрация ТГМ,

* Здесь и далее R^2 – коэффициент детерминации; S – оценка среднеквадратичного отклонения; F – F-статистика распределения Фишера; A – средняя относительная ошибка аппроксимации; r – коэффициент парной корреляции; R – коэффициент множественной корреляции.

Таблица 4 - Параметры линейного соотношения $y_i = k_i \times D_{Cl} + b_i$ «ТГМ – D_{Cl} » (1) и «средняя месячная концентрация ТГМ – средняя месячная D_{Cl} » (2) на ИВ2

Компо- нент \ Параметр	k		b		R ²		S		F		A	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
ТГМ (i=1)	2,7	34,3	4,9	-11,8	0,0	0,7	5,5	0,9	22,2	19,1	37,1	10,8
ТХМ (i=2)	6,1	31,5	1,1	-12,4	0,1	0,7	4,1	0,8	38,2	20,5	43,3	11,7
БДХМ (i=3)	-1,9	5,9	2,5	-1,7	0,1	0,6	1,2	0,2	1,6	14,6	58,3	14,0
ДБХМ (i=4)	-1,5	-1,3	1,3	1,2	0,1	0,1	0,5	0,2	1,6	0,8	112,7	28,7

Прогнозирование содержания ТГМ на основе учета обобщенных показателей качества воды. Обобщенными показателями для прогнозирования содержания ТГМ могут служить, например, мутность (М), цветность (Ц) и окисляемость (О) воды водоисточника, которые косвенно отражают содержание в воде водоисточника основных предшественников ТГМ – гуминовых и фульвокислот. С помощью КРА получены уравнения, описывающие связь содержания ТХМ в питьевой воде с D_{Cl} и М, Ц, О на водозаборах ИВ и ПВ. Помимо концентрации ТХМ, зависимыми параметрами приняты суммарная концентрация компонентов ТГМ и суммарная концентрация ТГМ, рассчитанная по хлору (ТГМ(Cl)). Вклад в сумму ТГМ, принятый за содержание хлора рассчитан по формуле:

$$\text{ТГМ(Cl)} = \frac{m_{\text{CHBr}_2\text{Cl}}}{M_{\text{CHBr}_2\text{Cl}}} \times 35,5 \times 1 + \frac{m_{\text{CHBrCl}_2}}{M_{\text{CHBrCl}_2}} \times 35,5 \times 2 + \frac{m_{\text{CHCl}_3}}{M_{\text{CHCl}_3}} \times 35,5 \times 3 \quad (3.1)$$

где m – содержание вещества в воде, мкг/дм³; M – молярная масса вещества, мкг/моль, ТГМ(Cl) – концентрация хлора, содержащегося в ТГМ, в 1 дм³ воды.

Уравнения значимы при значениях M - 0,5 - 60 мг/дм³, C - 5 - 83 °Ц, O - 0,9-8,2 мг/дм³, D_{Cl} - 0,6 - 3,5 мг/дм³ для ПВ и M - 0,6 - 64 мг/дм³, C - 5 - 107 °Ц, O - 0,9-8,6 мг/дм³, D_{Cl} - 0,3 - 0,9 мг/дм³ для ИВ.

Наименьшая ошибка аппроксимация на ИВ2 наблюдается в случае, если в роли зависимого параметра выступает D_{Cl} , а независимыми параметрами являются M , C и O воды в реке (табл.5, уравнение 8). С другой стороны, R^2 более, чем в 2 раза выше, если зависимым параметром является концентрация ТХМ, независимыми – D_{Cl} , M , C и O . Важно отметить, что в уравнении (6) C является незначимым фактором (по критерию Стьюдента). Парные r свидетельствуют о слабой связи между выбранными зависимыми параметрами (концентрация ТХМ, ТГМ, ТГМ(Cl), D_{Cl}) и независимыми параметрами, в роли которых выступают

обобщенные показатели качества воды. Однако наблюдаются заметные межфакторные связи между независимыми показателями (М - Ц, М - О и Ц - О). В уравнениях регрессии (7) и (8) свободный член вносит доминирующий вклад. Аналогичные расчеты проведены для поверхностного водозабора ПВ (уравнения 5-8) (табл.5).

Таблица 5 – Основные результаты корреляционно-регрессионного анализа между параметрами ТХМ, ТГМ, ТГМ(СІ), Д_{СІ}, М, Ц, О на ИВ2 и ПВ

Вз	Уравнение	№ ур-я	R ²	F	S	A, %
ПВ	$\text{ТХМ} = 3,94 + 10,75 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,98 \text{ М} - 0,32 \text{ Ц} + 6,30 \text{ О}$	1	0,32	22,6	17,0	56,9
	$\text{ТГМ} = 7,85 + 11,82 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 1,03 \text{ М} - 0,35 \text{ Ц} + 5,98 \text{ О}$	2	0,30	20,8	18,7	51,0
	$\text{ТГМ(СІ)} = 4,37 + 9,76 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,88 \text{ М} - 0,29 \text{ Ц} + 5,53 \text{ О}$	3	0,32	11,2	19,8	54,7
	$\text{Д}_{\text{СІ}} = 0,89 - 0,03 \text{ М} + 0,002 \text{ Ц} + 0,22 \text{ О}$	4	0,32	30,0	0,6	22,5
ИВ2	$\text{ТХМ} = - 0,90 + 7,11 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,10 \text{ М} + 0,03 \text{ Ц} + 0,56 \text{ О}$	5	0,25	18,0	2,2	48,9
	$\text{ТГМ} = - 0,68 + 10,46 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,11 \text{ М} + 0,85 \text{ О}$	6	0,08	6,3	5,7	47,0
	$\text{ТГМ(СІ)} = 0,84 + 4,36 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,13 \text{ М} + 0,97 \text{ О}$	7	0,10	5,3	6,2	50,1
	$\text{Д}_{\text{СІ}} = 0,52 - 0,002 \text{ М} - 0,002 \text{ Ц} + 0,023 \text{ О}$	8	0,11	8,3	0,1	14,0

При проведении аналогичных расчетов, используя в качестве исходных данные аналитического контроля указанных показателей (1997-2014 гг.), рассчитанные как средние за каждый из месяцев в году, выявлены R² 0,62 – 0,83 (для ИВ2) и 0,78 - 0,96 (для ПВ) и невысокие значения А (2-15%) (табл.6).

Таблица 6 – Основные результаты корреляционно-регрессионного анализа между средними значениями параметров ТХМ, ТГМ, ТГМ(СІ), Д_{СІ}, М, Ц, О на ИВ2 и ПВ

Вз	Уравнение	№ ур-я	R ²	F	S	A, %
ПВ	$\text{ТХМ} = - 13,45 + 23,04 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,67 \text{ М} - 2,18 \text{ Ц} + 18,34 \text{ О}$	9	0,96	38,6	3,8	10,6
	$\text{ТГМ} = - 9,88 + 22,93 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,77 \text{ М} - 2,59 \text{ Ц} + 21,78 \text{ О}$	10	0,94	33,4	4,4	10,5
	$\text{ТГМ(СІ)} = -11,22 - 20,52 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,62 \text{ М} - 2,01 \text{ Ц} + 16,87 \text{ О}$	11	0,78	12,9	7,6	19,3
	$\text{Д}_{\text{СІ}} = 0,57 - 0,03 \text{ М} - 0,08 \text{ Ц} + 1,04 \text{ О}$	12	0,90	25,9	0,2	6,5
ИВ2	$\text{ТХМ} = -0,58 - 0,34 \text{ М} + 2,57 \text{ О}$	13	0,69	10,2	1,4	17,5
	$\text{ТГМ} = 0,80 - 0,40 \text{ М} + 2,89 \text{ О}$	14	0,64	8,1	1,8	13,4
	$\text{ТГМ(СІ)} = 2,11 - 8,66 \text{ Д}_{\text{СІ}} - 0,32 \text{ М} - 0,28 \text{ Ц} + 5,07 \text{ О}$	15	0,62	6,3	2,9	20,3
	$\text{Д}_{\text{СІ}} = 0,46 - 0,004 \text{ М} - 0,005 \text{ Ц} + 0,07 \text{ О}$	16	0,83	12,7	0,1	14,2

В уравнениях (13) и (14) Д_{СІ} и Ц являются незначимыми факторами. Таким образом, представленный способ оценки содержания ТГМ и их компонентов является удовлетворительным для долгосрочного прогнозирования.

Прогнозирование ТГМ с учетом смещения параметров.

Водозабор ПВ. Построение усредненных временных рядов ТГМ, М, Ц, О и расхода воды (Q) (по Павловскому водохранилищу) выявляет, что общий характер кривых подобен, однако они смещены друг относительно друга (рис.7).

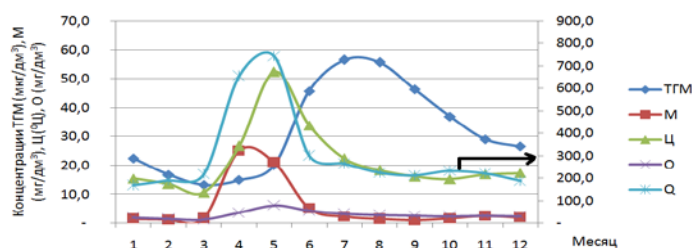


Рисунок 7 - Сглаженные временные ряды М, Ц, О, Q, ТГМ в воде водозабора ПВ

Среди анализируемых параметров максимум концентрации ТГМ приходится на более поздний месяц в годовом цикле. М и Q опережают этот показатель на 3 месяца, Ц и О – 2. В результате смещения усредненных временных рядов зависимых параметров относительно суммарной концентрации ТГМ на указанное количество месяцев происходит существенное повышение значений коэффициентов корреляции. Для М коэффициент парной корреляции повышается с -0,40 до 0,73, для Ц с -0,01 до 0,81, О - с 0,14 до 0,88, Q - с -0,31 до 0,79.

С помощью КРА для прогноза суммарного содержания компонентов ТГМ по D_{Cl} , М, Ц, О, Q получено уравнение (17).

$$TGM = -31,49 + 15,69 D_{Cl} - 0,70 M - 0,99 Ц + 14,26 O + 0,006 Q \quad (17)$$

$$R^2 = 0,97$$

$$R = 0,99$$

$$F = 67,2$$

$$A, \% = 7,1$$

Высокие значения r между смещенными параметрами характеризуют и парные линейные уравнения зависимости между суммарной концентрации ТГМ и М, Ц, О, Q, D_{Cl} с ошибками аппроксимации в пределах ошибки определения компонентов ТГМ и достаточно высокими R^2 (табл.9).

Таблица 9 - Параметры линейных уравнений зависимости суммарной концентрации ТГМ от дозы хлора, мутности, цветности, окисляемости и расхода воды на водохранилище и его параметры (на основе данных за 2011-2014 гг. водозабор ПВ)

Уравнение	№ ур-я	R^2	R	F	A, %
$TGM = -5,51 + 23,09 D_{Cl}$	18	0,79	0,89	42,43	24,5
$TGM = 24,09 + 1,35 M$	19	0,53	0,73	11,17	35,2
$TGM = 8,46 + 1,15 Ц$	20	0,66	0,81	19,38	30,0
$TGM = -4,74 + 11,78 O$	21	0,77	0,88	33,17	23,4
$TGM = 7,52 + 0,08 Q$	22	0,62	0,79	33,13	27,6

Более высокие R^2 получены для уравнений зависимости ТГМ от D_{Cl} и ТГМ от О (0,79 и 0,77 соответственно) (табл.9). Несмотря на среднюю относительную ошибку прогноза на уровне 30%, в некоторых конкретных случаях ошибка может достигать 260%. Высокие относительные ошибки появляются в те месяцы, когда истинная концентрация ТГМ низкая, и погрешность ее определения в воде составляет около 40%.

Проведение аналогичных алгоритмов расчета для временных рядов истинных концентраций исследуемых параметров также позволяет повысить

значение r для M с - 0,24 до 0,48, для $Ц$ - с - 0,12 до 0,70, для O - с 0,09 до 0,76, для Q - с - 0,06 до 0,46. С помощью КРА получено уравнение зависимости суммарной концентрации ТГМ от M , $Ц$, O , Q и D_{Cl} (23).

$$TGM = -25,44 + 7,86 D_{Cl} - 1,73 M + 0,11 Ц + 12,98 O + 0,03 Q \quad (23)$$

$$R^2 = 0,62 \quad R = 0,79 \quad F = 13,66 \quad A, \% = 40,45$$

В целом, смещение позволило снизить ошибку аппроксимации на 20%, коэффициент детерминации повысился на 40% по сравнению с результатами, полученными ранее (табл.5,6).

Водозабор ИВ2. Сглаженные временные ряды исследуемых параметров показывают, что для ряда ТГМ максимум приходится на июль, для рядов O , $Ц$ и Q - на май, для M - на апрель (рис.8). Аналогично результатам, полученным по водозабору ПВ, максимум суммарной концентрации ТГМ запаздывает по сравнению с пиками остальных исследуемых параметров на 2-3 месяца.

При поиске математической связи между параметрами учтено их смещение по отношению к суммарной концентрации ТГМ (рис.8).

Для рядов ТГМ - Q наибольший коэффициент корреляции выявлен при смещении ряда Q на 2 месяца, в рядах ТГМ - M - 3 месяца, ТГМ - $Ц$ - 2 месяца, ТГМ - O - 2 месяца, ТГМ - D_{Cl} - без сдвига. При этом значения r повысились для M с -0,24 до 0,80, для $Ц$ - с 0,10 до 0,91, для O - с 0,27 до 0,90, для Q - с -0,14 до 0,85.

Анализ линейных зависимостей между свернутым временным рядом суммарной концентрации ТГМ и сдвинутыми на найденное количество месяцев временными рядами исследуемых независимых параметров показывает, что A составляет 16% и значение R^2 0,62-0,83 (табл.14).

Полученное уравнение регрессии для долгосрочного прогнозирования является достоверным, имеет высокое значение R^2 (24).

$$TGM = -8,07 + 21,53 D_{Cl} + 0,19 M - 0,18 Ц + 0,99 O + 0,009 Q \quad (24)$$

$$R^2 = 0,96 \quad R = 0,98 \quad F = 30,85 \quad A, \% = 5,8$$

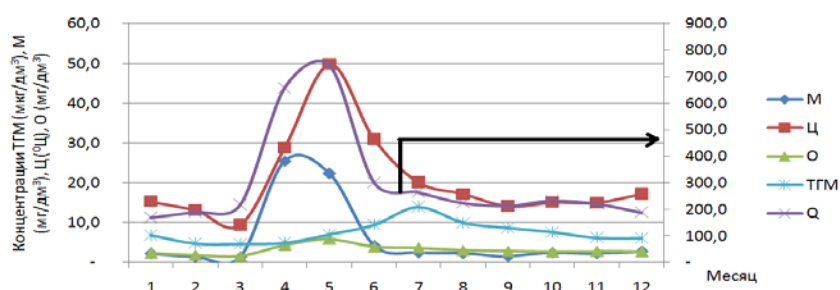


Рисунок 8 - Годовые временные ряды M , $Ц$, O , Q , ТГМ в воде водозабора ИВ2

Таблица 14 - Параметры линейных уравнений зависимости суммарной концентрации ТГМ от дозы хлора, мутности, цветности, окисляемости и расхода воды на водохранилище и его параметры (на основе данных за 2011-2014 гг.. водозабор ИВ2)

Уравнение	№ ур-я	R^2	R	F	$A, \%$
-----------	--------	-------	-----	-----	---------

$TGM = -28,83 + 63,54 D_{Cl}$	25	0,66	0,81	19,48	23,5
$TGM = 6,01 + 0,25 M$	26	0,64	0,80	17,36	29,2
$TGM = 3,01 + 0,22 Ц$	27	0,83	0,91	46,28	23,9
$TGM = 1,03 + 2,07 O$	28	0,81	0,90	44,23	22,4
$TGM = 3,86 + 0,012 Q$	29	0,72	0,85	26,49	26,1

Средняя относительная ошибка прогноза составляет 25%, однако в конкретных случаях ошибка может достигать 150%.

Расчеты по временным рядам истинных концентраций исследуемых параметров с учетом смещения свидетельствуют о повышении значения r для M с -0,24 до 0,48, для $Ц$ - с -0,12 до 0,70, для O - с 0,07 до 0,76, для Q - с -0,06 до 0,55. С помощью КРА получено уравнение зависимости суммарной концентрации ТГМ от M , $Ц$, O , Q и D_{Cl} (30).

$$TGM = -11,76 + 24,02 D_{Cl} + 0,08 M + 0,05 Ц - 0,32 O + 0,01 Q \quad (30)$$

$$R^2 = 0,65 \quad R = 0,81 \quad F = 15,81 \quad A, \% = 42,13$$

Сопоставление качества питьевой воды по содержанию тригалогенметанов с заболеваемостью населения. Нами предпринята попытка сопоставления содержания компонентов ТГМ в резервуаре чистой воды (РЧВ 1-3) с числом обращений по заболеваниям (общим и первичным) в медучреждения (П), расположенные в зоне действия водозаборов (П1, П2, П3 - в зоне действия водозабора ПВ; П4, П5, П6, П7 - в зоне действия водозабора ИВ2). В качестве исходных данных приняты среднегодовые концентрации ТХМ, ДБХМ, БДХМ и ТБМ в резервуарах чистой воды водозаборов ПВ, ИВ2 и данные по общей и первичной заболеваемости по следующим показателям: злокачественные новообразования (ЗНО), болезни крови (БК), эндокринные заболевания (ЭЗ), болезни системы кровообращения (БСК), болезни органов дыхания (БОД), болезни органов пищеварения (БОП), кожные болезни (КБ), болезни опорно-двигательного аппарата (БОДА), болезни мочеполовой системы (БМПС), врожденные уродства (ВУ). В расчетах используются данные за 12 лет (2002-2013гг.), которые представлены в виде среднегодового значения количества обращаемости на 1000 посещений в смену. За среднегодовые значения концентраций ТГМ принята сумма результатов анализа, проводимого ежемесячно по каждому из компонентов, деленная на число месяцев в году. Оценка коэффициентов корреляции проведена в соответствии со шкалой Чеддока. С КРА проведен поиск связей между концентрациями ТГМ и показателями заболеваемости населения.

По поликлиникам в зоне действия ПВ 23% достоверных от общего числа r , в зоне действия ИВ2 – 11%. Больше количество достоверных r в зоне действия поверхностного водозабора выявлено для поликлиники П3, в зоне действия

инфильтрационного водозабора – ПВ. 57% достоверных r приходится на связи заболеваемости с содержанием ТХМ. Необходимо отметить, что ЗНО, БСК, БМПС характеризуются только отрицательными значениями коэффициентов корреляции как в зоне действия ПВ, так и ИВ2. По ВУ наблюдается положительная корреляция.

Анализ полученных данных по ПВ свидетельствует в пользу отсутствия «жестких» связей между содержанием компонентов, составляющих ТГМ и отдельными видами заболеваемости. Об этом можно судить по нескольким фактам:

количество соотношений «содержание компонента ТГМ - заболеваемость» по всему массиву данных всего составляет 164, в том числе имеющих «слабую» связь составляет 71 случай; «умеренную» связь – 53 случая; «заметную» связь - 40 случаев. Число положительных и отрицательных r различается незначительно, хотя необходимо отметить некоторое превышение отрицательных r ;

- случаи проявления «высокой» связи ($r = 0,7 \div 0,9$) составляют менее 5%, «весьма высокие» связи ($r = 0,9 \div 0,99$) отсутствуют.

Для зоны действия инфильтрационного водозабора «высокая» связь встречается менее чем в 2% случаях, «весьма высокая» связь отсутствует. Однако на себя обращает внимание тот факт, что количество отрицательных r существенно выше положительных (76 положительных и 132 отрицательных r), в отличие от результатов, полученных на ПВ.

Оценка канцерогенного и неканцерогенного рисков здоровью населения, потребляющего питьевую воду. Ранее установлено, что приоритетным загрязняющим веществом речной воды р. Уфа является бенз(а)пирен (Б(а)П), поскольку вклад относительного содержания Б(а)П в коэффициент суммации контролируемых техногенных органических веществ 1 и 2 классов опасности для р. Уфа является наибольшим. В качестве исходных данных для оценки питьевой воды водозаборов приняты среднемноголетние концентрации компонентов ТГМ и Б(а)П (1995-2013гг.). При оценке канцерогенного риска (КР) применена беспороговая модель.

Результаты расчета канцерогенного риска Б(а)П в РЧВ водозаборов показали, что этот показатель имеет тенденцию снижения как на ПВ, так и на ИВ. Значения КР за рассматриваемые периоды снизились в 2,5 раза для ПВ и ИВ2 и в 3 раза для ИВ1 (рис.10).

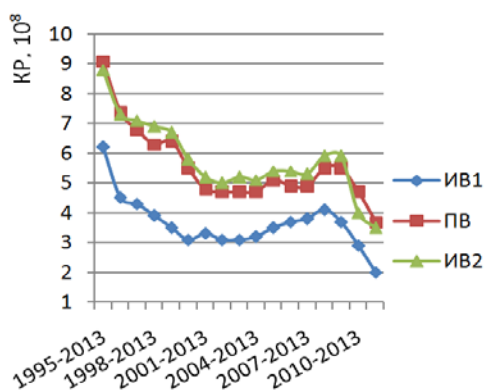


Рисунок 10 - Значения канцерогенных рисков по Б(а)П в РЧВ водозаборов в различные периоды человека.

Более высокие значения КР на ИВ2 и ПВ, видимо, являются результатом влияния промышленных предприятий, расположенных в зоне между водозаборами ИВ1 и ПВ. Расчет r между водозаборами показал высокую силу связи (r между ИВ1 и ПВ, ИВ1 и ИВ2, ИВ2 и ПВ равны 0,91, 0,91 и 0,96 соответственно). Значения КР по Б(а)П лежат в пределах $2,0 \times 10^{-8}$ - $9,1 \times 10^{-8}$, что входит в диапазон пренебрежительно малого риска и не представляет серьезной опасности для здоровья человека.

Тенденция изменения КР по ТГМ свидетельствует о снижении КР вне зависимости от типа водозабора в период 1995-2013 гг. Большие значения КР по ТХМ и БДХМ характерны для водозабора ПВ. Повышенный КР по ДБХМ выявлен на ИВ2. По БДХМ значения КР выше на ПВ, чем на ИВ1 и ИВ2, а по ДБХМ наблюдается обратная зависимость (рис.11).

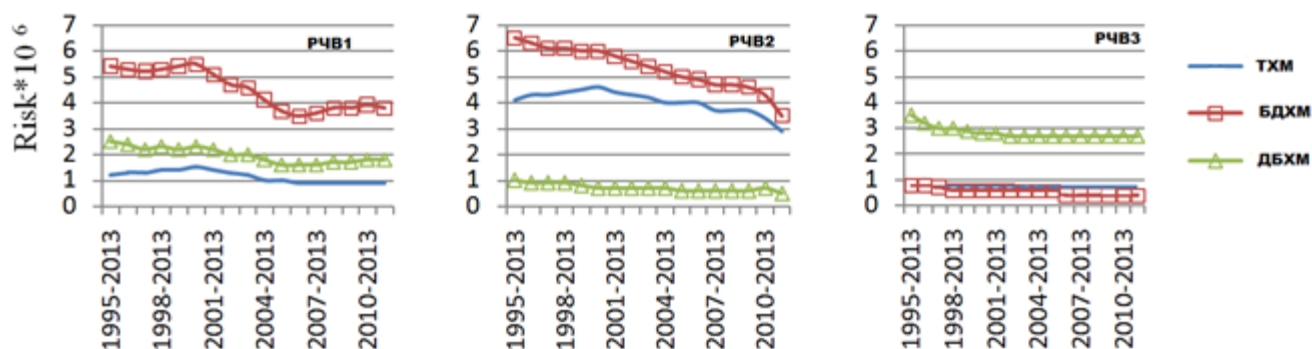


Рисунок 11 – Значения канцерогенных рисков по компонентам ТГМ в разные временные периоды в РЧВ

Водозабор ИВ2 характеризуется более низкими значениями КР по каждому из компонентов ТГМ. Большую опасность на водозаборах ИВ1 и ПВ (РЧВ 1 и 2) представляет БДХМ, а для ИВ2 (РЧВ2) – ДБХМ.

В целом, полученные данные свидетельствуют о том, что коэффициент суммации по анализируемым соединениям составляет для поверхностного водозабора 0,56, для инфильтрационного 0,15, что существенно меньше единицы. На поверхностном водозаборе канцерогенный риск от присутствия ТГМ в питьевой воде составляет $11,8 \times 10^{-6}$, на инфильтрационном $4,7 \times 10^{-6}$, в то время как предельно-допустимый канцерогенный риск составляет 10^{-6} - 10^{-5} (табл.15). Таким образом, для повышения качества воды необходимы мероприятия,

связанные с общим снижением содержания ТГМ, в первую очередь, бромсодержащих.

Таблица 15 – Результаты оценки относительных концентраций и канцерогенных рисков компонентов тригалогенметанов и бенз(а)пирена

№	Компонент	Содержание, мкг/дм ³	ПДК _i , мкг/дм ³	C _i /ПДК _i	Вклад, %	SF ₀	Risk	Вклад, %
Поверхностный водозабор								
1	ТХМ	25,08	60	0,42	64,6	0,0061	$4,4 \times 10^{-6}$	37,0
2	БДХМ	3,58	30	0,12	18,5	0,062	$6,3 \times 10^{-6}$	53,0
3	ДБХМ	0,45	30	0,02	3,1	0,084	$1,1 \times 10^{-6}$	9,2
4	ТБМ	0,00	100	0,00	-	0,0079	-	0,0
5	Б(а)П	0,00044	0,005	0,09	13,8	7,3	$9,2 \times 10^{-8}$	0,8
Инфильтрационный водозабор								
1	ТХМ	5,45	60	0,09	39,1	0,0061	$9,5 \times 10^{-7}$	20,0
2	БДХМ	1,60	30	0,05	21,7	0,062	$2,8 \times 10^{-6}$	59,0
3	ДБХМ	0,38	30	0,01	4,3	0,084	$9,1 \times 10^{-7}$	19,1
4	ТБМ	0,00	100	0,00	-	0,0079	-	0,0
5	Б(а)П	0,00042	0,005	0,08	34,8	7,3	$8,8 \times 10^{-8}$	1,9

Оценка популяционного риска. Расчет популяционного риска (ПКР) проведен по суммарному значению канцерогенного риска здоровью человека от содержания ТГМ и Б(а)П в питьевой воде за период 2011-2013 гг. Определение величин ПКР отражает дополнительное (к фоновому) число случаев злокачественных новообразований, способных возникнуть на протяжении жизни вследствие воздействия исследуемого фактора. Уровень ПКР при потреблении населением питьевой воды в зоне действия водозабора ИВ1 составил 3 дополнительных случая злокачественных новообразований, способных возникнуть на протяжении всей жизни (70 лет) вследствие воздействия содержащихся в питьевой воде компонентов ТГМ, на ПВ – 2 случая. Меньшим значением популяционного риска характеризуется водозабор ИВ2 – 1 случай.

Оценка неканцерогенного риска. При оценке риска неканцерогенных эффектов (НКР) в качестве исходных данных приняты среднегодовые концентрации компонентов ТГМ и Б(а)П за период 2011-2013 гг. Для характеристики риска комбинированного действия химических веществ использованы индексы опасности, которые рассчитаны для веществ, влияющих на одни и те же органы и системы. Полученные индексы и коэффициенты опасности от содержания ТГМ и Б(а)П в питьевой воде свидетельствуют о незначительной опасности для ЦНС, крови, почек, печени, гормональной системы и рака, поскольку их значения варьируются в пределах от $8,6 \times 10^{-9}$ до $5,1 \times 10^{-2}$, т.е. существенно ниже порогового

значения.

Оценка возможности снижения степени образования броморганических соединений. Являясь простым и удобным в технологическом отношении, процесс хлорирования, основанный на использовании жидкого хлора, имеет ряд существенных недостатков: необходимость транспортировки жидкого хлора; повышение аварийности при использовании жидкого хлора на территории водозаборов; жесткие требования к качеству жидкого хлора и др. Определенные возможности в плане избежания указанных выше недостатков связано с получением «активного» хлора непосредственно на водозаборах. Для этого используют электролиз водного раствора хлорида натрия. Представляется целесообразным оценить потенциал присутствия «активного» брома как источника образования бромсодержащих ТГМ в воде хозяйственно-бытового назначения.

Использованные выше статистические данные не позволяют оценить влияние качества хлорирующего агента на качество питьевой воды по содержанию ТГМ, в частности по бромсодержащим БДХМ и ДБХМ. Нами проведены электролиз искусственно составленных смесей, в которых варьировалось содержание бромида натрия, и обработка натурального образца воды продуктами электролиза одинакового объема. Поскольку на практике используются насыщенные растворы соли (концентрация 300 – 330 г/дм³), в эксперименте использован раствор, близкий к насыщенному (табл.16, рис.11).

Таблица 16 – Содержание активного хлора в растворах, полученных электролизом насыщенных растворов хлорида натрия с добавками бромида натрия

№	Содержание NaBr, %	Концентрация активного хлора, г/дм ³
1	нет	4,8
2	0,5	5,3
3	1,0	4,9
4	1,5	5,0
5	2,0	5,3
6	2,0	5,5

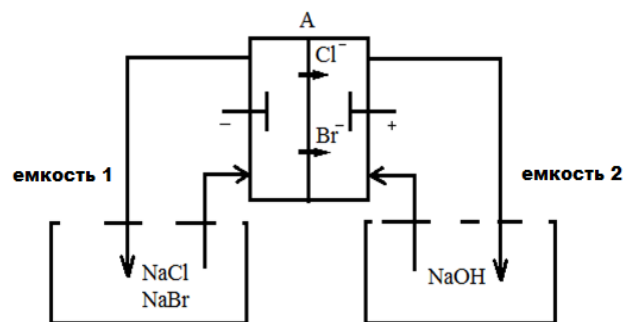


Рисунок 11 - Схема электролизера (А - анионообменная мембрана)

Из полученных растворов отбираются пробы таким образом, чтобы в них содержалось 1,5 мг/дм³ активного хлора. Для анализа использовался общий фильтрат воды водозабора ПВ. Определение ТГМ проводили методом хроматографического анализа (хроматограф "MEGA") равновесного пара с автоматизированной пробоподготовкой при температуре 70°С. Полученные в результате обработки воды

результаты показывают, что зависимость образования БДХМ и ДБХМ от содержания NaBr в исходной соли удовлетворительно описывается линейной аппроксимацией (рис.12).

В исходной воде при обработке продуктами электролиза без добавки NaBr ДБХМ не регистрируется, а БДХМ содержится в концентрациях, приблизительно соответствующих тем, которые получаются при концентрации добавок NaBr 0,5%. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что БДХМ содержится примерно в 10 раз более высоких концентрациях, чем ДБХМ.

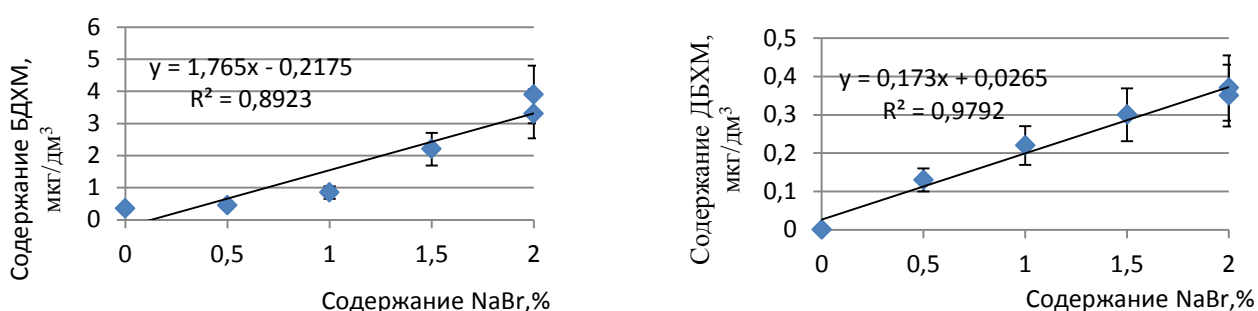


Рисунок 12 - Содержание бромсодержащих ТГМ в воде, обработанной продуктами электролиза водного раствора хлорида натрия с добавками бромида натрия

Теория электролиза предполагает возможность изменение потенциала разряда иона от его концентрации. В этой связи представляется интересным оценить величину «пороговой» концентрации NaBr в исходной соли, при которой бромид-ион не превращался бы в атомарный бром.

Значения равновесного потенциала для хлора и брома составляют 1,32 В и 1,17 В соответственно. Результаты расчета показывают, что на аноде катионы брома будут легче переходить в атомарный бром. В случаях, если для электролиза используются растворы хлорида натрия, приготовленные из обычно используемой соли, содержание бромида натрия составляет 0,5% и выше.

В результате расчетов получено, что при концентрации NaBr в соли NaCl, составляющей 0,025%, значение φ_{Br^-} окажется выше φ_{Cl} (табл.17).

Таблица 17 - Потенциал Br^- / Br^0 при разной концентрации NaBr, %

NaBr, %	1,0	0,5	0,25	0,125	0,05	0,025	0,012	0,006	0,003	0,001
φ_{Cl}	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
φ_{Br}	1,17	1,25	1,26	1,29	1,30	1,32	1,34	1,36	1,36	1,40

Поскольку общая тенденция снижения образования броморганических соединений связана со снижением содержания NaBr, представляется целесообразным проводить предварительный анализ хлорида натрия на содержание бромидов. При концентрации NaBr ниже 0,025%, можно ожидать

существенное снижение содержания броморганических ТГМ и повышения качества воды.

ВЫВОДЫ

1. Мониторинг содержания ТГМ в водоемисточнике за период 1995-2013 гг., позволяет сформулировать следующее:

- речная вода характеризуется постоянным присутствием трихлорметана с концентрацией, не превышающей значения 0,08 ПДК;
- начиная с 2000 года, трибромметан в составе речной воды не фиксируется;
- в период с 2000 по 2013 гг. в створах 1,2,3 отмечено присутствие бромдихлорметана и дибромхлорметана в 9,6% случаев из всего объема измерений.

2. Мониторинг содержания ТГМ в питьевой воде выявил следующее:

- за анализируемый период (1995 - 2013 гг.) превышение ПДК по трихлорметану в питьевой воде зафиксировано 8 раз в резервуаре чистой воды (РЧВ) ПВ, в то время как в РЧВ водозаборов ИВ1 и ИВ2 нормы для воды хозяйственно-питьевого назначения по каждому из компонентов ТГМ не превышены ни разу;
- за весь период наблюдений по компонентам ТГМ более загрязненной является питьевая вода ПВ. Несмотря на однократные превышения значений истинных концентраций по сравнению с ПДК, среднесуточные значения ТГМ и компонентов в РЧВ 1-3 в подавляющем большинстве случаев ниже ПДК на 1-3 порядка.

3. Мониторинг качества питьевой воды по содержанию ТГМ на водозаборах различного типа (ПВ и ИВ) свидетельствует о следующем:

- результаты ранжирования по веществам за период 1995 – 2002 гг. и за весь период наблюдений (1995 - 2013 гг.) показывает, что изменения в рангах ТГМ незначительны. Наибольшее влияние на качество питьевой воды среди ТГМ и компонентов оказывают трихлорметан и бромдихлорметан;
- истинная концентрация трихлорметана значительно превышает значение истинных концентраций остальных компонентов ТГМ, однако на водозаборах инфильтрационного типа большой вклад в коэффициент суммации среди ТГМ вносит бромдихлорметан.

4. Декомпозиция временных рядов ТГМ показывает, что доминирующей является случайная компонента (63 – 98%), вклад тренд-циклической компоненты практически отсутствует (0 – 17%). Заметный вклад сезонной компоненты наблюдается на водозаборах ПВ и ИВ2 (33 – 43%).

5. Анализ возможности прогнозирования ТГМ и его компонентов показывает:

- прогнозирование содержания ТГМ в питьевой воде в зависимости от дозы хлора с помощью линейного соотношения характеризуются низким значением R^2 (0,01 - 0,10);

- по средним месячным значениям временных рядов можно получить степень связи между параметрами «ТГМ – D_{Cl} », «трихлорметан – D_{Cl} », «бромдихлорметан – D_{Cl} », равную 0,84, 0,84, 0,77 соответственно;

- прогнозирование содержания ТГМ в питьевой воде в зависимости от обобщенных показателей качества р. Уфы (мутность, цветность, окисляемость) и дозы хлора характеризуются низкими значениями R^2 (0,08 - 0,36). Использование для прогнозирования средних месячных значений указанных параметров повышает степень связи и R^2 (0,82 - 0,93), что позволяет использовать полученные регрессионные уравнения для долгосрочного прогнозирования концентрации ТГМ, его компонентов и дозы хлора;

- сопоставление средних месячных значений мутности, цветности, окисляемость, дозы хлора, расхода воды Павловской ГЭС и концентраций ТГМ выявило, что максимум концентраций ТГМ смещен относительно других на 1-3 месяца. Уравнения, в которых учтено смещение показателей качества воды, имеют высокий R^2 (0,95 - 0,97). Применение такого же смещения для временных рядов истинных концентраций позволяет получить уравнения с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,62-0,65$.

6. Сопоставление концентраций ТГМ в питьевой воде с некоторыми показателями заболеваемости населения свидетельствует в пользу отсутствия «жестких» связей между ними. По компонентам ТГМ значения канцерогенного риска лежат в пределах $0,4 \times 10^{-6} - 6,5 \times 10^{-6}$, что не превышает значения предельно-допустимого риска. Большая доля риска приходится на бромдихлорметан и дибромхлорметан.

7. Показано, что при электролизе концентрация образующихся бромсодержащих ТГМ прямопропорциональна содержанию NaBr в исходном растворе NaCl. Оценка равновесного потенциала показывает, что при содержании NaBr менее 0,025% можно избежать образование бромсодержащих ТГМ как продуктов электролиза.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Малкова М.А., Хузиахметова А.А., Жигалова А.В., Егорова Н.Н., Вожаева М.Ю., Кантор Е.А. Сопоставление качества питьевой воды по содержанию тригалогенметанов с заболеваемостью населения // Современные проблемы науки и образования. - 2017. - № 3. - С. 149
2. Малкова М.А., Вожаева М.Ю., Кантор Е.А. Оценка канцерогенного риска здоровью населения, связанного с качеством питьевой воды водозаборов поверхностного и инфильтрационного типов // Вода и экология: проблемы и решения. - 2018. - №1(73). - с. 59-64
3. Малкова М.А., Белолипец И.И., Вожаева М.Ю., Кантор Е.А. Оценка качества питьевой воды в период 2005-2016 гг. методом ранжирования временных

периодов и содержания тригалогенметанов по степени их влияния на загрязненность питьевой воды // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25. № 2. с. 99-102.

4. Малкова М.А., Кантор Е.А., Вожаева М.Ю. Прогнозирование концентрации тригалогенметанов в питьевой воде // Успехи современного естествознания. 2018. № 4. С. 133-138.

5. Малкова М.А., Кантор Е.А., Вожаева М.Ю., Белолипец И.А. Статистические характеристики содержания тригалогенметанов в питьевой воде инфильтрационного водозабора // Водное хозяйство России. 2019. № 3. С. 141-148

6. Кантор Е.А., Малкова М.А., Жигалова А.В. Содержание тригалогенметанов в питьевой воде некоторых водозаборов г. Уфы // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016620652 от 23.05.2016.

7. Кантор Е.А., Жигалова А.В., Малкова М.А. Мутность воды в реке и резервуарах чистой воды некоторых водозаборов г. Уфы // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620028 от 10.01.2017

8. Сулейманов Р.А., Валеев Т.К., Егорова Н.Н., Кантор Е.А., Жигалова А.В., Малкова М.А., Дружинская Е.В., Сырыгина Д.А. Учебное пособие «Эколого-гигиенические риски здоровью человека при употреблении питьевых вод в условиях промышленного города». – /ФБУН «Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека». – 2016. – 19 с.

9. Малкова М.А. Некоторые проблемы образования тригалогенметанов при хлорировании питьевой воды // Вестник молодого ученого УГНТУ. 2016. № 3 (7). С. 68-74

10. Малкова М.А., Кантор И.В., Кантор Е.А. Оценка загрязненности тригалогенметанами питьевой воды // Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием: Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения – 2015. – Том 1, с. 409-411.

11. Малкова М.А., Хузиахметова А.А. Закономерности образования хлороформа в водозаборах поверхностного и инфильтрационного типов // Материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных: Актуальные проблемы науки и техники -2015. Том II. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2015. – с. 223-225.

12. Малкова М.А., Хузиахметова А.А. Проблема образования тригалометанов при хлорировании воды // Материалы IX Всероссийской научной интернет-конференции: Интеграция науки и высшего образования в области био и органической химии и биотехнологии. - 2015. - С. 113.

13. Малкова М.А., Хусаинова И.А., Хузиахметова А.А. Оценка изменения качества питьевой воды по тригалогенметанам в период 1993-2013 гг. на некоторых водозаборах г. Уфы // Материалы 67-й Научно-Технической конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Издательство УГНТУ, 2016. - Книга 2. – с. 491-492.

14. Малкова М.А., Жигалова А.В., Хузиахметова А.А., Хусаинова И.А. Оценка связи содержания тригалогенметанов в воде с числом обращений населения в

медучреждение по болезням кожи // Материалы 67-й Научно-Технической конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Издательство УГНТУ, 2016. - Книга 2. – с. 492-493.

15. Малкова М.А., Кантор Е.А., Хусаинова И.А., Хузиахметова А.А., Ягафарова Г.Г. Качество воды по веществам и временным периодам, определяемое с помощью ранжирования // Материалы XV международной научно-технической конференции: Современные проблемы экологии – 2016. – Тула: Издательство «Инновационные технологии», 2016. – с. 48-50.

16. Малкова М.А., Жигалова А.В. Оценка связи содержания тригалогенметанов в воде с числом обращений населения в медучреждение по болезням мочеполовой системы // Материалы X Всероссийской научной интернет-конференции: Интеграция науки и высшего образования в области био и органической химии и биотехнологии. - 2016. - с. 176-178

17. Малкова М.А., Кантор Е.А. О возможности прогнозирования концентрации хлороформа по обобщенным показателям качества воды // В книге: Всероссийская конференция по квантовой и математической химии сборник тезисов докладов. Уфимский государственный нефтяной технический университет.- 2017. с. 41-42.

18. Малкова М.А., Валеева Э.Р. Оценка загрязненности воды водоисточника тригалогенметанами // Материалы всероссийской конференции по квантовой и математической химии. Книга 2. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2017 – с.24 -25.

19. Малкова М.А., Вожаева М.Ю., Кантор Е.А. Оценка влияния Павловского водохранилища на качество воды, определяемое содержанием хлороформа // В сборнике: Научные исследования и разработки молодых ученых. Сборник материалов XIX Международной молодежной научно-практической конференции. Под общей редакцией С.С. Чернова. 2017. С. 75-77.

20. Малкова М. А., Кантор Е.А. О соотношении дозы хлора и содержания тригалогенменатов в питьевой воде в период 1997-2014 гг. // В сборнике: Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды. Статьи и тезисы. - 2018. - с.17-18.

21. Малкова М.А., Вожаева М.Ю. Прогнозирование содержания хлороформа в питьевой воде инфильтрационного водозабора // Материалы 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – 2018. – С.668