

на правах рукописи



Макаров Дмитрий Вадимович

**МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА ПОДЗЕМНОЙ И ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА
ПРИМЕРЕ ГОРОДА С РАЗВИТОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ (Г. ГОМЕЛЬ, РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ)**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Уфа 2020

Работа выполнена на кафедрах «Прикладная экология» и «Физика»
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Кантор Евгений Арбрамович

Официальные оппоненты: **Шайхиев Ильдар Гильманович**
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет» /
кафедра инженерной экологии, заведующий

Хатмуллина Рима Махмутовна
кандидат химических наук
Государственное бюджетное учреждение
Республики Башкортостан «Управление
государственного аналитического контроля» /
заместитель директора

Ведущая организация - ФГБОУ ВО «Башкирский государственный
аграрный университет» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «23» декабря 2020 года в 14:00 на заседании
диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Альбина Дарисовна Бадикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Город Гомель – один из крупнейших промышленных центров Беларуси. ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) является наиболее экологически опасным объектом на территории Гомеля. За время работы (с 1966 г.) на прилегающей территории предприятия сформировалось 8 отвалов фосфогипса высотой от 20 до 90 м. Качественный состав отвалов представлен преимущественно химическими соединениями, включающими такие элементы, как S, P, Ca, Al, Fe, Si, Cl, N, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr. Терриконы являются постоянно действующим источником загрязнения грунтов, поверхностных и подземных вод. Поступление загрязняющих веществ в подземные воды возможно двумя путями. Первый связан с инфильтрацией отжимаемого из отвалов раствора, а второй – в переносе загрязняющих веществ воздушным путем и их оседании на земную поверхность с последующей инфильтрацией в грунтовые воды или выпадении их с атмосферными осадками. Учитывая движение воздушных масс и относительную близость источников водоснабжения г. Гомеля, можно предположить определенное негативное влияние деятельности ГХЗ как на состояние атмосферы города, так и подземных вод эксплуатируемых водоносных горизонтов, накопление загрязняющих веществ на водосборной поверхности и попадание их в реку со стоками. Следует отметить еще одну особенность возможного влияния на водные объекты, снабжающие г. Гомель питьевой водой. Многолетняя эксплуатация ГХЗ неизбежно приведет к депонированию почвой продуктов и отходов. Возможность выявления всех негативных последствий деятельности предприятия может быть осуществлена только на основе многолетнего наблюдения за качеством воды водоисточника и питьевой воды.

Источником водоснабжения г. Гомеля являются подземные воды инфильтрационных водозаборов (ИВ) располагаемых на берегах р. Сож. В связи с размещением ИВ выше по течению реки относительно зоны влияния ГХЗ (собственной территории предприятия и площадки хранения отвалов) и наличие мероприятий по понижению уровня грунтовых вод на площадке хранения фосфогипса, значительное влияние на качество воды может оказывать второй путь поступления загрязняющих веществ. Вместе с тем почва промышленной площадки ГХЗ и подземные воды образуют депонирующую среду и являются более долговременным по срав-

нению с воздухом индикатором загрязнения. В связи с этим представляется целесообразным проведение оценки воздействия ГХЗ на основе изучения многолетнего аналитического контроля подземных вод. Объективными исходными данными для проведения мониторинга могут служить результаты анализа полученными аккредитованными лабораториями государственных и негосударственных предприятий. В этом плане, при анализе водных объектов, источников водоснабжения и воды хозяйственно-бытового назначения, несомненное преимущество должно принадлежать водоснабжающим и водообеспечивающим предприятиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 5.12863.2018/8.9, проект «Разработка системы идентификации и количественного анализа экологических рисков, возникающих при водоснабжении крупной городской агломерации» и в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности «Решение актуальных задач и исследование процессов в нефтехимических производствах, сопровождающихся течениями многофазных сред» FEUR - 2020 – 0004.

Степень разработанности темы. Проблеме оценки влияния деятельности химической промышленности на состояние окружающей среды посвящены работы следующих ученых: Жогло В.Г., Шершнева О.В., Коцур В.В., а оценке качества воды методами математической статистики - Розенталя О.М., Skjelkvale B.L., Бубнова А.Г.

Соответствие паспорту специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 03.02.08: исследования влияния абиотических факторов технологических процессов и продукции легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду в естественных и искусственных условиях с целью установления пределов устойчивости компонентов биосферы к техногенному воздействию (пункт 4.1). В работе проводится оценка влияния ГХЗ на подземные воды.

Цель работы оценка влияния химического производства на качество подземных вод и поиск путей управления качеством воды.

Основные задачи исследования:

- определение тенденций изменения качества исходной воды (поступаемой со всех скважин инфильтрационного водозабора на процесс водоподготовки) по регистрируемым показателям по данным КПУП «Гомельводоканал»;

- выявление показателей качества (ПК) воды, по которым отмечаются превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) или риск превышения ПДК;
- поиск взаимосвязи между контролируемыми показателями качества воды в исходных водах, скважинах (подземных водах), между скважинами и по группам скважин;
- оценка влияния деятельности ГХЗ на состояние подземных вод;
- выявление групп скважин, обладающих подобием качества воды по показателям;
- оценка стабильности показателей качества воды;
- поиск возможности управления качеством воды;
- интегральная оценка качества воды по сформированным группам скважин;
- моделирование значений показателей качества исходных и питьевых вод.

Научная новизна:

- на основе многолетнего мониторинга качества подземной воды установлено влияние деятельности ГХЗ на подземные воды г. Гомеля, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения;
- впервые для экологического мониторинга качества подземных вод использован подход, основанный на сочетании методов корреляционно-регрессионного анализа, вычисления коэффициентов суммации и интегрального показателя безвредности воды (оценка риска), построения контрольных карт Шухарта и диаграмм типа «ящик с усами»;
- показана возможность использования регрессионного анализа, ARIMA-моделирования и искусственной нейронной сети (ИНС) для адекватного прогнозирования значений показателей качества воды.

Методология и методы исследования. Для решения цели исследования использованы математические методы:

- метод корреляционного анализа для установления наличия связей между ПК воды в скважинах и формирования групп скважин, взаимосвязанных по приоритетным показателям;
- методы построения X-R и X-MR контрольных карт Шухарта для оценки стабильности значений по приоритетным показателям в исходных водах;
- метод регрессионного анализа для построения моделей взаимосвязи показателей исходной воды;
- с использованием методических рекомендаций МР 2.1.4.0032-11 и руководству Р 2.1.10.1920-04 проведена оценка рисков для здоровья населения воды;

– модели авторегрессии и проинтегрированного скользящего среднего (ARIMA), нелинейной авторегрессионной искусственной нейронной сети (ИНС) для получения прогнозных значений качества исходной и питьевой воды. Реализация методов осуществлена в программах Statistica 10.0 и MATLAB R2017a.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты оценки влияния деятельности ГХЗ на состояние подземных вод;
- результаты состояния качества воды по 19 контролируемым показателям и их взаимосвязи по каждой скважине, между скважинами и сформированными группами скважин;
- результаты моделирования значений контролируемых показателей качества методом регрессионного анализа;
- управление качеством воды за счет выбора рабочих скважин инфильтрационных водозаборов, с учетом удельного расход электроэнергии, позволяющее обеспечить качество воды, подаваемой потребителю;
- результаты прогнозирования значений цветности, мутности, железа общего в исходных и питьевых водах методами ARIMA-моделирования и ИНС.

Теоретическая и практическая значимость:

Проанализирована возможность использования данных многолетних наблюдений качества воды водоисточника для оценки его изменения и определения влияния предприятия химического профиля на качество подземной воды.

Показана возможность совместного использования методов корреляционно-регрессионного анализа, вычисления коэффициентов суммации и интегрального показателя качества воды, построения контрольных карт Шухарта и диаграмм типа «ящик с усами» для мониторинга качества подземных вод.

Предложен способ оценки стабильности показателей качества воды на основе построения диаграмм типа «ящик с усами» и контрольных карт Шухарта.

Разработаны уравнения множественной регрессии для моделирования значений показателей качества исходных вод двух инфильтрационных водозаборов.

Разработаны программы для ЭВМ для прогнозирования значений показателей качества исходных и питьевых вод инфильтрационного водозабора.

Разработаны рекомендации по выбору рабочих скважин для эксплуатации на двух инфильтрационных водозаборах по удельному расходу электроэнергии (УРЭ) и показателям качества воды с учетом их стабильности.

Степень достоверности. Достоверность проведенных исследований подтверждается использованием в диссертации большого объема исходных данных, полученных на сертифицированном оборудовании, широкого перечня используемых методов статистики.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены в материалах научных конференций: «Трансграничное сотрудничество в области экологической безопасности и охраны окружающей среды» (Гомель, 2011 г.), «Всероссийская конференция по квантовой и математической химии» (Уфа, 2017 г.), «Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ» (Уфа, 2018 г.), «Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых» (Уфа, 2018 г.), «Актуальные вопросы и перспективы развития транспортного и строительного комплексов» (Гомель, 2018 г.).

Публикации. По теме работы опубликовано 13 работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК (из них 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в реферативные базы Scopus и Web of Science), одна статья в других изданиях, 7 работ в материалах конференций, получено одно свидетельство РФ о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложения. Список литературы включает 246 наименований. Общий объем работы - 193 страницы, в том числе 25 таблиц, 68 рисунков, 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. Обзор литературы. Приводятся некоторые результаты исследования водных ресурсов Беларуси, данные об экологическом состоянии поверхностных, подземных и питьевых вод республики. Суммированы данные о влиянии деятельности ГХЗ на экологическое состояние прилегающей территории. Описываются используемые методы статистики и моделирования для анализа ПК водных объектов.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Объектом исследования является вода основных водоисточников г. Гомеля.

На ИВ 1 и ИВ 2 эксплуатируется водоносный горизонт турон-маастрихтских отложений верхнего мела. На ИВ 2 также происходит забор из водоносного горизонта альбсеноманских и сеноманских отложений яруса нижнего мела. На ИВ 3 вода поступает из комплекса палеогеновых отложений, альб-сеноманского терригенного горизонта, кемовейского террагенно-карбонатного комплекса верхней юры. Источником воды на ИВ 4 является водоносный горизонт сеноманских отложений верхнего мела. Проектная мощность для ИВ 1, ИВ 2, ИВ 3 и ИВ 4, составляет 88,0 15,4, 23,1, 12,5 тыс.м³/сут, соответственно, а эксплуатационные запасы – 125,0 23,4, 23,1, 13,0 тыс.м³/сут.

В качестве исходных данных используются результаты ежеквартального анализа качества воды по каждой скважине (подземные воды) по 19 контролируемым показателям качества с 2001 по 2016 г. (для ИВ 1, ИВ 3, ИВ 4) и с 2004 по 2016 г. (для ИВ 2); результаты анализа качества исходных и питьевых вод на ИВ 1 по трем показателям (цветность, мутность, железо общее) два раза в сутки с 2009 по 2017 г.; значения УРЭ по скважинам. Представлена информация по используемым в работе методам математической статистики.

Глава 3. Общая оценка состояния подземной воды инфильтрационных водозаборов

Оценка влияния химической промышленности на показатели качества подземных вод. На территории г. Гомеля располагается одно из крупнейших предприятий химической промышленности Беларуси – ГХЗ (Рисунок 1).

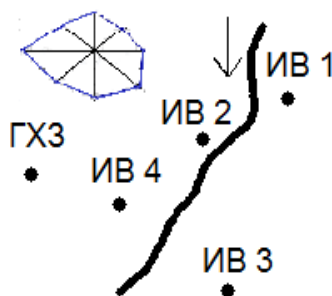


Рисунок 1 – Схема расположения ИВ г. Гомель и роза ветров

На основе анализа литературы можно считать, что определенное негативное влияние деятельность предприятия может оказывать на такие ПК воды, как общая минерализация (Мин.), хлориды (Cl⁻), сульфаты (SO₄²⁻), железо общее (Fe_{об.}). На площадке хранения отвалов наблюдается превышение ПДК по фосфору фосфатному,

однако его концентрация снижается до фоновых значений по мере удаления к границам санитарно-защитной зоны. Оценка тенденций изменения ПК показывает увеличение значений общей минерализации на всех ИВ, содержания сульфатов на ИВ 1, ИВ 2 и стабильность значений на ИВ 3 и ИВ 4 (Рисунок 2). Содержание хлоридов не изменяется на ИВ 4 и увеличиваются на ИВ 1 (незначительно), ИВ 2, ИВ 3. Величина железа общего увеличивается на ИВ 1 и ИВ 2 и стабильна на ИВ 3 и ИВ 4 (Рисунок 2). Значения скорости прироста показателей на ИВ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения скорости прироста показателей на ИВ 1, ИВ 3, ИВ 4 (за 2001-2016 г.) и ИВ 2 (за 2004-2016 г.), мг·год/дм³

ИВ	Мин.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe _{общ}
1	2,81	0,09	0,44	0,04
2	6,92	1,12	1,54	0,07
3	0,94	0,69	0,06	
4	1,25	0,01	0,01	

Увеличение величин показателей и, в целом, относительно большая скорость прироста значений (Таблица 1), на ИВ 1 и ИВ 2 свидетельствует о выраженном влиянии ГХЗ на качество подземных вод, используемых на этих водозаборах.

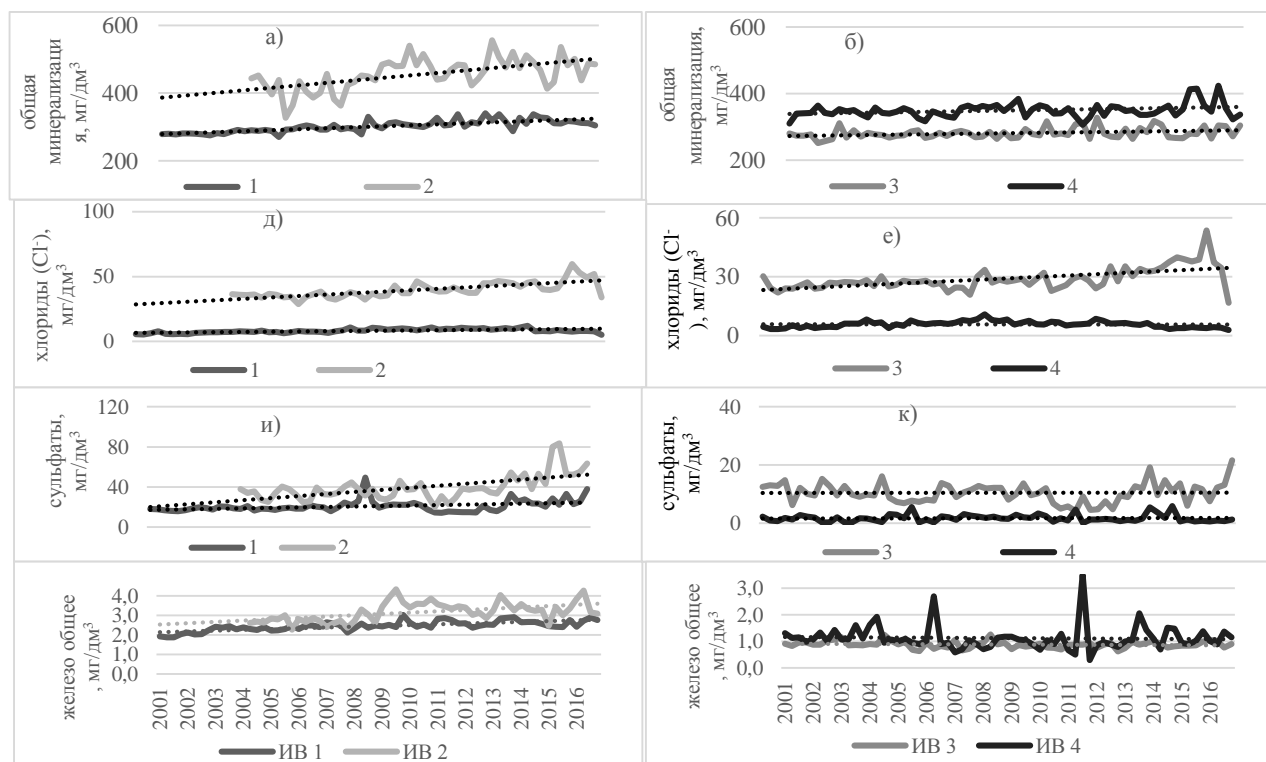


Рисунок 2 – Временные ряды значений показателей качества в исходной воде на ИВ 1, ИВ 3, ИВ 4 (2001-2016 г.) и ИВ 2 (2004-2016 г.) и тренды их изменения

Наряду с показателями качества воды, тенденции изменения которых показаны на рисунке 1, в КПУП «Гомельводоканал» оценка состояния воды проводится еще по 15 показателям. Суммарно производительность ИВ 1 и ИВ 2 превышает 74%, количество скважин из числа эксплуатируемых – 70%, а эксплуатационные запасы – 80%. Кроме того, можно предположить определенное влияние ГХЗ на водозаборы. В связи с этим, представляется целесообразным провести мониторинг контролируемых показателей ИВ 1 и ИВ 2. Нами сформированы временные ряды таких ПК, как запах (при 20 и 60 С⁰, З₂₀, З₆₀), привкус (П), цветность (Ц), мутность (М), перманганатная окисляемость (ПО), жесткость общая (Ж), водородный показатель (рН), нефтепродукты суммарно (Н), нитраты (NO₃⁻), ПАВ, фенольный индекс (ФИ), фториды (F⁻), цинк (Zn²⁺), медь (Cu²⁺). Таким образом, таблицы 1 и 2 охватывают все контролируемые ПК.

Таблица 2 – Среднемноголетние величины показателей качества исходной воды и значения коэффициентов в уравнениях трендов изменения показателей типа $y=kx+b$ на ИВ 1 (за 2001-2016 г.) и ИВ 2 (за 2004-2016 г.)

№	ПК	ПДК	Среднее многолетнее значение		с _i /ПДК _i		Содержание по тренду				Значения коэффициентов в уравнениях трендов			
							нач.		конечн.		ИВ 1		ИВ 2	
			ИВ 1	ИВ 2	ИВ 1	ИВ 2	ИВ 1	ИВ 2	ИВ 1	ИВ 2	к	б	к	б
1	З ₂₀ , баллы	2	2,05	1,77	1,02	0,89	2,19	2,35	1,91	2,05	-0,004	2	-0,006	2
2	З ₆₀ , баллы	2	2,32	1,77	1,16	0,89	2,00	2,15	2,83	2,72	0,01	2	0,01	2
3	П, баллы	2	2,06	1,77	1,03	0,89	2,00	2,21	2,00	2,01	0,0004	2	-0,004	2
4	Ц, градусы	20	22,78	20,97	1,14	1,05	23,8	23,3	25,2	20,0	0,03	23	-0,07	23
5	М, мг/дм ³	1,5	2,47	3,40	1,65	2,27	4,09	4,53	0,90	1,37	-0,05	4,09	-0,06	4,58
6	рН, ед. рН	6-9	7,42	7,37			7,45	7,36	7,40	7,38	-0,0001	7,45	-0,0001	7,45
7	ПО, мг/дм ³	5	2,21	1,82	0,44	0,36	2,25	2,11	2,19	2,10	-0,0010	2,24	-0,0003	2,12
8	Ж, моль/ дм ³	7	4,46	4,41	0,64	0,63	4,30	5,60	4,62	6,65	0,005	4,29	0,021	5,58
9	Н, мг/дм ³	0,1	0,02	0,03	0,19	0,26	0,022	0,023	0,017	0,015	-0,0001	0,023	-0,0001	0,022
10	ПАВ, мг/дм ³	0,5	0,018	0,03	0,04	0,06	0,019	0,022	0,018	0,026	-1E-05	0,019	9E-05	0,021
11	ФИ, мг/дм ³	0,25	0,002	0,003	0,007	0,01	0,002	0,005	0,001	0,001	-1E-05	0,002	-7E-05	0,005
12	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	45	0,281	0,01	0,01	0,00	0,35	0,36	0,51	0,41	-1E-07	0,281	-0,005	0,464
13	F ⁻ , мг/дм ³	1,5	0,251	0,30	0,17	0,20	0,28	0,38	0,22	0,21	-0,0010	0,28	-0,0035	0,38
14	Zn ²⁺ , мг/дм ³	5	0,014	0,04	0,00	0,01	0,022	0,007	0,006	0,016	-0,0003	0,023	0,0002	0,007
15	Cu ²⁺ , мг/дм ³	1	0,008	0,04	0,01	0,04	0,014	0,01	0,001	0,002	-0,0002	0,014	-0,0002	0,011

Обработка временных рядов результатов измерений показала, что величина свободного члена (b) в уравнениях трендов ПК мало отличаются на ИВ 1 и ИВ 2

(Таблица 2). Общими характеристиками трендов для ИВ 1 и ИВ 2 являются повышение значений запаха (при 60 °С), жесткости общей, железа общего, понижение запаха (при 20 °С), мутности, содержания нефтепродуктов, фенольного индекса, фторидов, меди (Таблица 2). Значения перманганатной окисляемости, ПАВ, водородного показателя стабильны на обоих ИВ (Таблица 2).

Тенденции изменения по некоторым ПК разнонаправлены: так, цветность на ИВ 1 возрастает, а на ИВ 2 – уменьшается; концентрация цинка на ИВ 1 – снижается, а на ИВ 2 – увеличивается, нитраты на ИВ 1 стабильны, а на ИВ 2 – уменьшаются (Таблица 2). Подобие изменения ПК, в целом, на ИВ 1 и ИВ 2, по всей вероятности, определяется тем, что эксплуатируется преимущественно один водоносный горизонт (турон-маастрихский).

Оценка тенденций изменения во времени и выявление приоритетных показателей качества воды. В настоящее время в постоянной эксплуатации находятся 30 скважин из 39 на ИВ 1 и 8 из 11 на ИВ 2. Любая из скважин не должна простаивать более 10 дней. Критерием эффективности работы скважин служит УРЭ. Следует подчеркнуть, что качество воды не учитывается. В то же время постоянному контролю подлежат 19 ПК, по каждой скважине. Среди контролируемых можно выделить такие компоненты воды, по которым наблюдается превышение или риск превышения ПДК. Эти показатели выбраны в качестве приоритетных (ППК) (Таблицы 1,2). Причем превышение ПДК в некоторых случаях достигает 10-15 раз. Для управления качеством воды при эксплуатации скважин необходимо учитывать характеристики воды, подаваемой на обработку.

Для разработки подхода, позволяющего учитывать качество воды, проведен мониторинг, включающий следующие этапы:

- построение временных рядов результатов измерений показателей и их обработка для выявления тенденций изменения;
- выявление приоритетных ПК на основе сравнения относительных концентраций загрязняющих веществ по среднемноголетним значениям, подсчет количества превышений значений ПДК по каждой скважине и каждому показателю, анализ тенденции и скорости изменения значений показателей подземной воды,
- анализ взаимосвязи между ПК воды по каждой скважине и между скважинами,

- разработка подходов выбора скважин, качество воды в которых взаимосвязано по ППК. Это позволяет оптимизировать качество подаваемых на обезжелезивание вод путем создания их комбинаций в зависимости от степени загрязнения и оценки стабильности значений приоритетных ПК (ППК),
- сравнение результатов анализа величин ППК и УРЭ.

Определение ППК основано на сравнение показателей по величине относительной концентрации $c_i/\text{ПДК}_i$ для среднесноголетних значений (где c_i – среднесноголетнее i -го показателя и ПДК_i – ПДК i -го показателя) (Таблица 2); подсчете количества превышений значений ПДК по каждой скважине за весь период наблюдений; результатах анализа тенденций изменения показателей.

Наибольшим значением $c_i/\text{ПДК}_i$, характеризуются такие показатели, как запах (при 20 и 60 С°), привкус, цветность, мутность и железо общее (Таблица 2). При этом $c_i/\text{ПДК}_i$ по таким ПК, как запах (при 20 и 60 С°), привкус, цветность, железо общее на ИВ 1, несколько больше, чем на ИВ 2 (Таблица 2). По перманганатной окисляемости наблюдается превышение значений ПДК на 35,9% скважин ИВ 1 (2001-2016 г.) и 45,4% скважин ИВ 2 (2004-2016 г.), по общей жесткости – на 25,6% скважин ИВ 2, а по запаху (при 20 и 60 С°), привкусу, цветности, мутности и железу общему – на всех скважинах обоих ИВ. По остальным контролируемым ПК (общая минерализация, нитраты, хлориды, водородный показатель, сульфаты, нефтепродукты, суммарно, ПАВ, фенольный индекс, фториды, цинк, медь) превышение значений ПДК в воде скважин не отмечается.

По результатам сравнения $c_i/\text{ПДК}_i$ и превышений значений ПДК в воде по скважинам в качестве ППК приняты такие показатели, как запах (при 20 и 60 С°), привкус, цветность, мутность, железо общее, перманганатная окисляемость и общая жесткость. Для оценки качества воды представляется важным проанализировать взаимосвязь между ПК в скважинных и исходных водах.

Взаимосвязь между показателями качества воды. Управление качеством воды предполагает необходимость знания наличия или отсутствия связи между показателями, как между параметрами качества воды в скважинах, так и между водой скважин, поскольку необходимо, чтобы мероприятия по улучшению значений по одним ПК не приводили к ухудшению по другим. Также важен учет стабильности этих ПК.

Оценка силы связи между показателями качества воды скважин. Оценка связи проведена с помощью корреляционного анализа. Сила связи оценена по шкале Чеддока. В большинстве скважин ИВ 1 (35 из 39) и всех скважинах ИВ 2 (11 из 11) наблюдается связь ($K_k \geq 0,5$) между запахом (при 20 С°) и запахом (при 60 С°), на 37 скважинах ИВ 1 и 11 скважинах ИВ 2 – между запахом (при 20 С°) и привкусом, а между запахом (при 60 С°) и привкусом отмечается на 36 и 11 скважинах ИВ 1 и ИВ 2, соответственно. На 7 скважинах ИВ 1 и 5 скважинах ИВ 2 установлена отрицательная связь между значениями по запаху (при 60 С°) и фенольному индексу, а на 10 и 6 скважинах ИВ 1 и ИВ 2, соответственно – положительная связь между мутностью и цветностью.

Оценка силы связи между показателями качества воды в исходных водах. Оценка взаимосвязи между ПК в исходных водах ИВ проведена построением матриц парных корреляций и регрессионным анализом.

Между компонентами, на которые может оказывать негативное воздействие ГХЗ (общая минерализация, хлориды, сульфаты, железо общее) выявлена «умеренная» и «заметная» связь на обоих ИВ (за исключением сульфатов на ИВ 1 и связи между сульфатами и железом общим на ИВ 2) (Таблица 3). Наличие положительной связи между данными ПК также может свидетельствовать о влиянии на них одного влияющего фактора (ГХЗ).

Таблица 3 – Матрица парных корреляций некоторых показателей качества исходных вод ИВ 1 и ИВ 2 (курсивом выделены K_k по ИВ 2)

ПК	Мин	Fe _{общ}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Мин		0,58	0,52	0,26
Fe _{общ}	0,54		0,56	0,18
Cl ⁻	0,54	0,48		0,01
SO ₄ ²⁻	0,37	0,07	0,63	

Анализ показателей скважинной воды проводится один раз в квартал в произвольно выбранный день, что приводит к неравномерности временных промежутков между отборами проб. Таким образом, наблюдается большее отклонение при определении значений ПК в исходной воде, что приводит к снижению величины

связи между ПК (Таблица 3,4). Стоит отметить, что знак плюс при величинах большинства показателей качества в УМР (Таблица 4), позволяет считать, что тенденция увеличения значений по одному показателю может способствовать ухудшению качества воды по другим показателям.

Таблица 4 – Уравнения регрессии для некоторых показателей качества исходных вод ИВ 1 и ИВ 2

ПК	ИВ 1			ИВ 2		
	УМР	R	F	УМР	R	F
П	$0,452+0,78 \cdot Z_{20}$	0,62	38,6	$0,421+0,836 \cdot Z_{20}$	0,78	53,4
М	$5,8-0,02 \cdot \text{Мин}+78,3 \cdot \text{Cu}^{2+}+28,2 \cdot \text{ПАВ}+384,3 \cdot \text{Ф}+6,1 \cdot \text{F}$	0,79	19,8	$183,3 \cdot \text{Cu}^{2+}+2,052 \cdot Z_{20}-125,59 \cdot \text{Zn}^{2+}$	0,61	9,1
Ж	$4,19-0,29 \cdot Z_{20}+0,11 \cdot Z_{60}+0,004 \cdot \text{Cl}^-+0,007 \cdot \text{SO}_4^{2-}+0,011 \cdot \text{Ц}-10,93 \cdot \text{Н}+4,33 \cdot \text{Zn}^{2+}$	0,84	19,4	$5,089-0,026 \cdot \text{SO}_4^{2-}$	0,65	35,4
Fe _{общ}	$0,96-13,83 \cdot \text{Cu}^{2+}+0,388 \cdot \text{Ж}-2,01 \cdot \text{F}+0,046 \cdot \text{Cl}^-$	0,75	18,8	$-6,29+0,004 \cdot \text{Мин}+0,35 \cdot Z_{20}+0,03 \cdot \text{Cl}^-+0,806 \cdot \text{pH}$	0,72	12,4

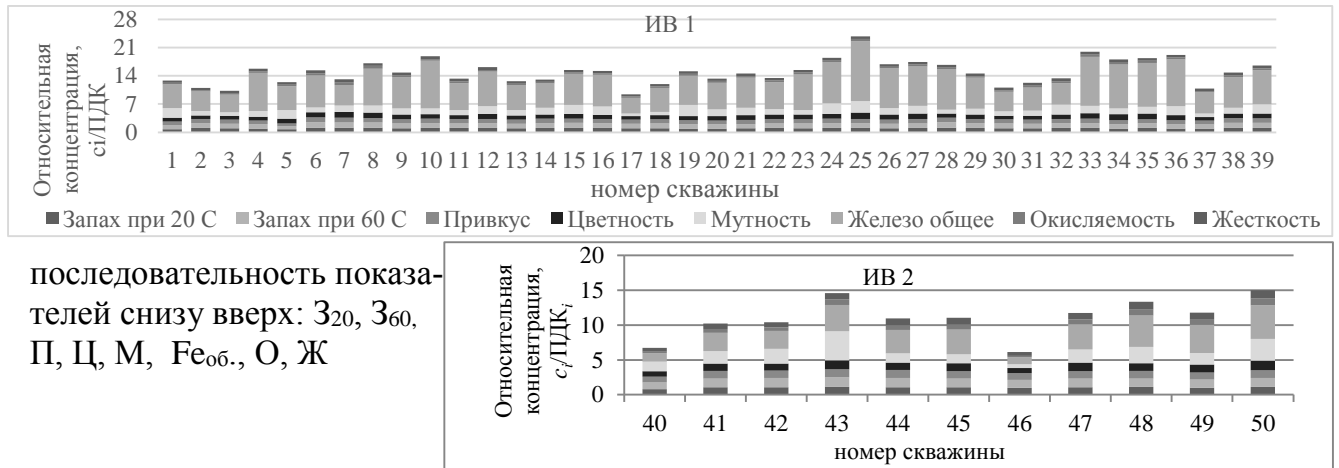
Примечание: F– критерий Фишера, R– величины коэффициентов корреляции между моделируемыми и фактическими значениями.

Разработка подхода по выбору скважин, позволяющего обеспечить оптимальное качество воды. Определение групп скважин на основе качества воды по приоритетным показателям. Оценка загрязненности воды по всем ППК позволяет выделить группы скважин. Выделение групп скважин может позволить управлять качеством исходной воды. Для интегральной оценки качества воды в скважинах по ППК определены коэффициенты суммации:

$$K_{\text{сумм.}}^j = \sum_{i=1}^8 \frac{c_i}{\text{ПДК}_i},$$

где $K_{\text{сумм.}}$ – коэффициент суммации ППК j -й скважины, C_i – среднегодовое значение, запах (при 20 С°) ($i=1$), запах (при 60 С°) ($i=2$), привкус ($i=3$), цветность ($i=4$), мутность ($i=5$), железо общее ($i=6$), перманганатная окисляемость ($i=7$), общая жесткость ($i=8$) в j -й скважине.

Значения $K_{\text{сумм.}}$ по всем скважинам ИВ 1 несколько выше, чем на ИВ 2 (среднее значение составляет 15,3 и 11,1, на скважинах ИВ 1 и ИВ 2, соответственно) (Рисунок 3).



последовательность показателей снизу вверх: Z_{20} , Z_{60} , П, Ц, М, $Fe_{об.}$, О, Ж

Рисунок 3 - Коэффициенты суммации и их составляющие по приоритетным показателям качества воды скважин ИБ 1 и ИБ 2

Наибольший вклад в $K_{сумм}$ воды в скважинах ИБ 1 и ИБ 2 вносит $c_i/PДК_i$ железа общего (Таблица 5). Вклады в $K_{сумм}$ ППК воды по скважинам ИБ 1 и ИБ 2 заметно отличаются, в особенности, по железу общему (Таблица 5). Более равномерное распределение по вкладам показателей в $K_{сумм}$ отмечается на ИБ 2 (Таблица 5).

Таблица 5 – Вклады относительных концентраций в среднееголетние значения коэффициентов суммации воды по скважинам ИБ 1 и ИБ 2

ИБ	Z_{20}	Z_{60}	П	Ц	М	$Fe_{общ}$	О	Ж
1	6,9	7,9	7,0	7,6	10,7	52,5	3,0	4,3
2	9,9	11,7	10,0	9,9	17,18	27,6	5,5	8,0

С учетом географического расположения скважин и $K_k \geq 0,3$ (без учета знака) между значениями ППК по скважинам выделено 5 групп скважин на ИБ 1 и 3 – на ИБ 2 (Рисунок 4).

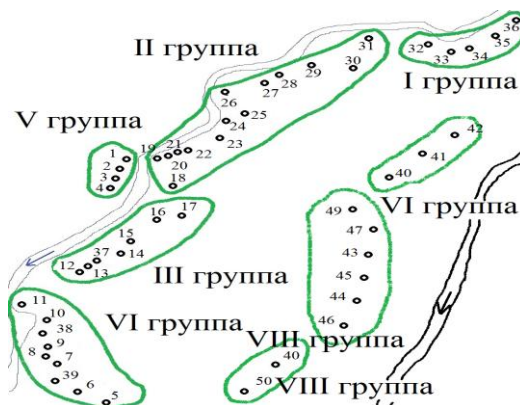


Рисунок 4 - Группировка скважин взаимосвязанных по приоритетным показателям I,II,III,IV,V,VI,VII,VIII – номера групп скважин

В целом, на ИВ 2 вода по ППК чище по сравнению с ИВ 1, о чем свидетельствуют меньшие $K_{\text{сумм}}$ (Таблица 6). Сравнение средних значений $K_{\text{сумм}}$ ППК групп скважин ИВ 1 и ИВ 2 показывает, что при необходимости уменьшения забора воды на ИВ 1 и ИВ 2, целесообразно ограничить подачу скважин первой и шестой групп.

Таблица 6 – Средние значения коэффициентов суммации по группам скважин ИВ 1 и ИВ 2

	ИВ 1					ИВ 2		
номер группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
средний $K_{\text{сумм}}$	19,0	15,4	13,2	15,5	13,1	19,1	11,0	14,2

Оценка стабильности приоритетных показателей качества. Необходимость учета стабильности значений ППК (особенно по показателям, по которым наблюдается тенденция к увеличению значений и возможному влиянию ГХЗ), определяется тем, что чем больше отклонения значений, тем сложнее обеспечивать требуемую величину ПК. Поэтому проведена оценка стабильности значений по каждому и суммарно всем ПК из числа приоритетных. Использованы два подхода: построение контрольных карт Шухарта средних значений (Х ККШ) и диаграмм размаха (ДР). Ввиду малой дисперсии значений (диапазон от 1 до 4 баллов) использование Х ККШ и ДР для оценки стабильности таких ПК как запах (при 20 и 60 С°), привкус представляется затруднительным. Для построения Х ККШ использованы значения $K_{\text{сумм}}$ по ППК подземных вод по каждой скважине ИВ 1 и ИВ 2. ДР построены по значениям ППК подземных вод по каждой скважине ИВ 1 и ИВ 2 и по каждому ИВ суммарно. Стабильность значений ППК в скважинах по Х ККШ, оценивалась на основе положения точек относительно контрольных границ и в последующем сопоставлялась с результатами ДР. При этом учитывались расположения ящичков с усами по каждой скважине относительно ДР по всем скважинам каждого ИВ, длина усов и наличие выбросов. Значения ППК по скважинам располагающиеся выше UCL по Х ККШ принимались за менее стабильные, между LCL и UCL – за стабильные, а ниже LCL – за более стабильные (Таблица 7). В целом, результаты методов не противоречат друг другу (Рисунок 5). Оценка стабильности значений ППК построением Х-MR ККШ для каждого показателя из числа приоритетных по каждой скважине, позволила выявить отсутствие влияния сезона года на стабильность показаний показателей.

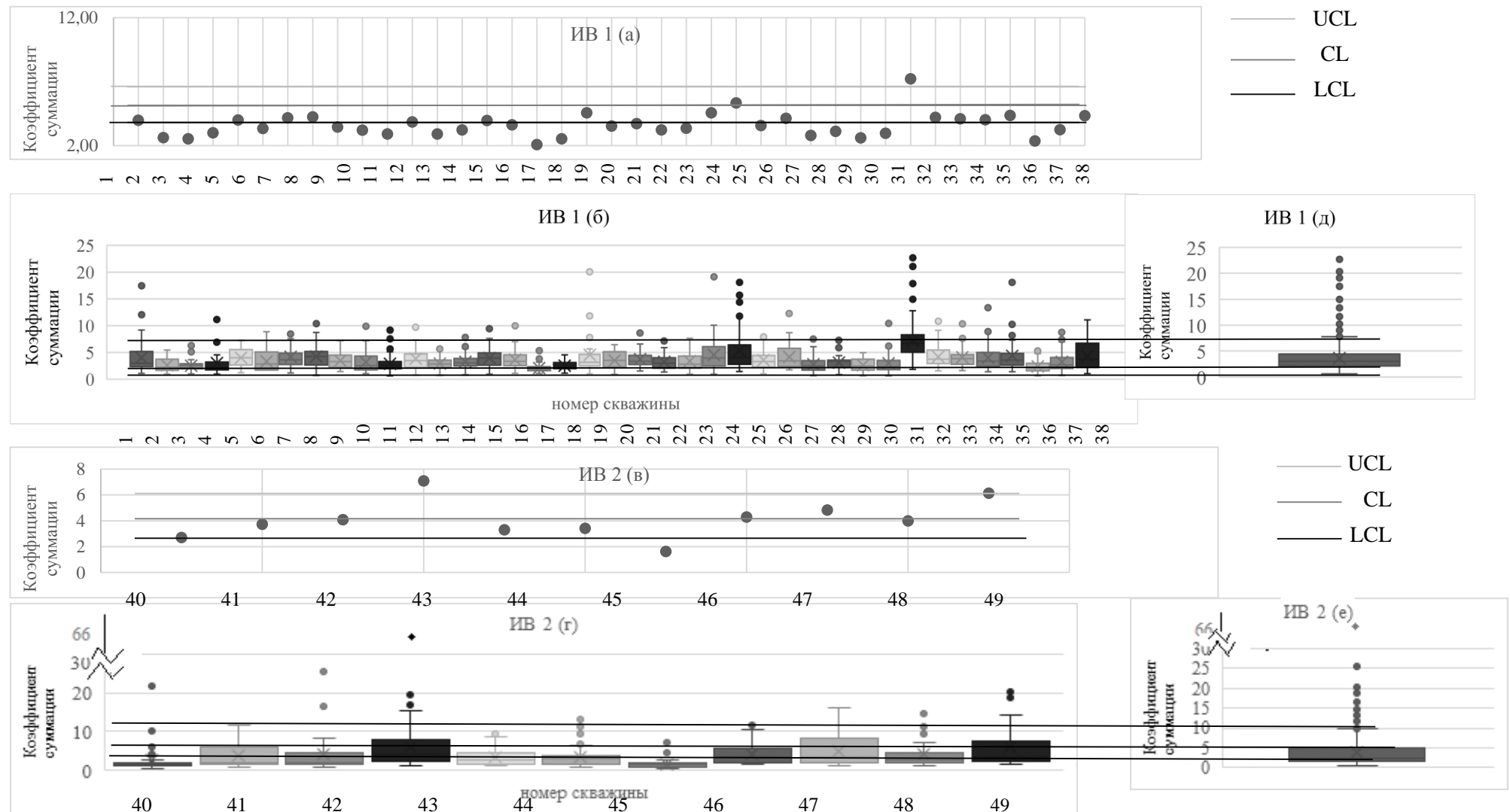


Рисунок 5 – Диаграммы размаха (б,д,г,е) и X-R ККШ (а,в) для каждой и всем скважинам по коэффициентам суммации, рассчитанным по приоритетным показателям для скважин ИВ 1 и ИВ 2

Таблица 7 – Группы скважин ИВ 1 и ИВ 2 по стабильности значений приоритетных показателей качества

более стабильные	стабильные	менее стабильные
ИВ 1		
2,3,4, 13, 17, 18, 28, 30, 31, 37	1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 20, 21, 22, 23, 26, 27, 29, 33, 34, 35, 38	19, 14, 25, 28, 36, 39
ИВ 2		
46	41, 44, 45	40, 42, 43, 47, 48, 49, 50

Формирование групп скважин по удельному расходу электроэнергии и качеству воды по приоритетным показателям. Технологический регламент определяет, что на ИВ 1 одновременно эксплуатируются 30 скважин из 39. Нами проведено их деление на три группы по УРЭ, $K_{\text{сумм.}}$ по всем ППК и показателям, учитываемым при оценке стабильности ($K_{\text{сумм. стаб.}}$) (Рисунок 6), две из которых включают по 15 скважин (с высоким приоритетом эксплуатации) и одна – 9 (с низким приоритетом). В связи с малым количеством скважин на ИВ 2 проведено выделение двух групп (7 с высоким приоритетом и 4 с низким). Основным критерием выбора скважин является величина УРЭ.

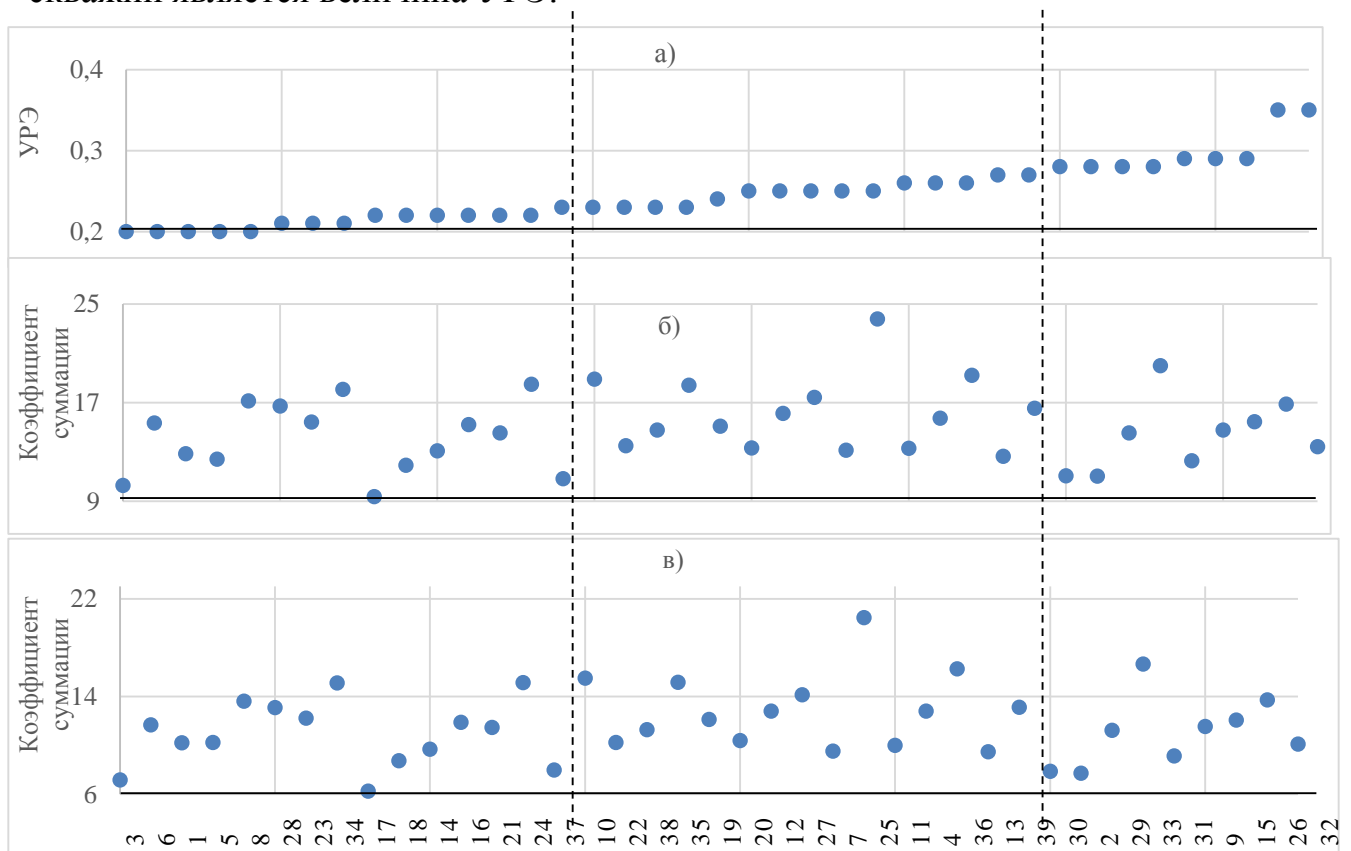


Рисунок 6 – Удельный расход электроэнергии (а), коэффициенты суммации по всем приоритетным показателям (б) и при оценке стабильности (в) для скважин ИВ 1

Для оптимизации выбора работающих скважин проведено сопоставление величин УРЭ с результатами оценки стабильности и $K_{\text{сумм.}}$ по ППК (Таблица 8).

Таблица 8 – Группировка скважин по приоритетным показателям, стабильности значений по приоритетным показателям, удельному расходу электроэнергии

ИБ 1		
номера групп		
1	2	3
номера скважин		
3, 6, 1, 5, 8, 28, 23, 34, 17, 18, 14, 16, 21, 22, 37	9, 24, 10, 38, 35, 19, 20, 12, 27, 30, 11, 4, 13, 39, 2	7, 29, 33, 31, 15, 26, 32, 25, 36
ИБ 2		
номера групп		
4	5	
номера скважин		
49, 44, 47, 41, 43, 44, 40	50, 42, 43, 40	

В целом, результаты сопоставления параметров согласуются друг с другом: с увеличением величины УРЭ увеличиваются значения $K_{\text{сумм.}}$ и $K_{\text{сумм. стаб}}$ (рис. 6). Однако, например, несмотря на довольно низкое значение УРЭ на 24 скважине, она характеризуется довольно высокими значениями $K_{\text{сумм.}}$ (Рисунок 6). В связи с этим, скважина отнесена к группе со средними параметрами по УРЭ и качеству воды (Таблица 8).

С целью проверки корректности группировки скважин, проведено построение ДР по каждой группе ИБ 1 (1-3) и ИБ 2 (4, 5) и каждому параметру (УРЭ, $K_{\text{сумм.}}$ и $K_{\text{сумм. стаб}}$) (Рисунок 7).

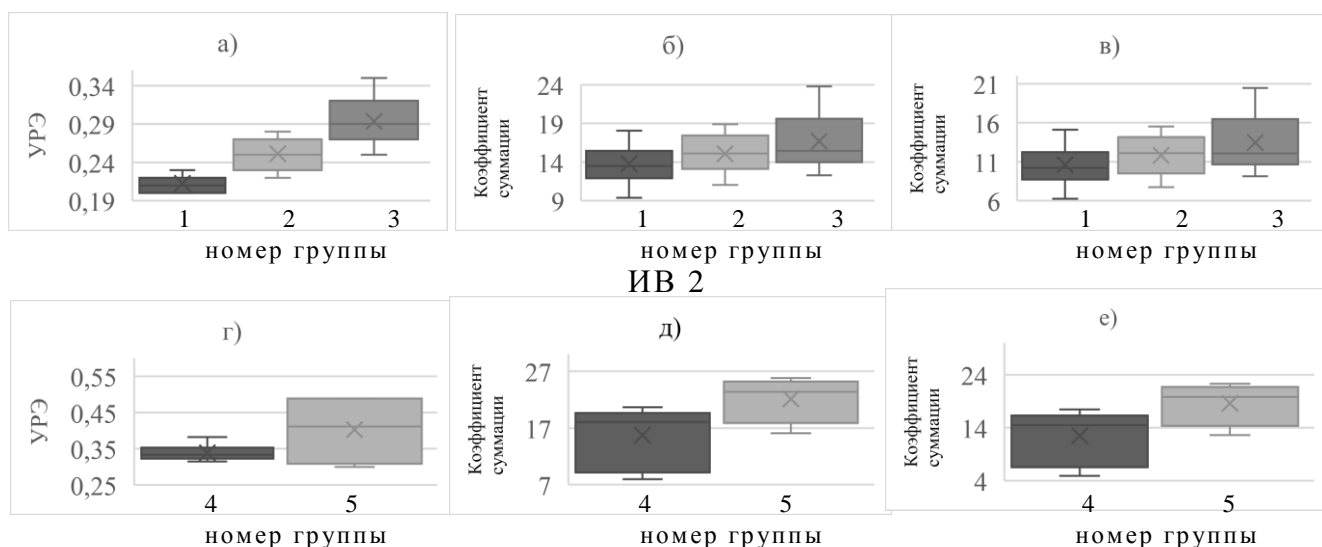


Рисунок 7 – Диаграммы размаха величин удельного расхода электроэнергии (а, г), коэффициентов суммации по всем показателям (б, д) и при оценке стабильности (в, е) на ИБ 1 и ИБ 2

ДР по третьей и пятой группам располагаются несколько выше второй и четвертой групп, соответственно, а вторая группа - выше первой (Рисунок 7).

Еще одним показателем характеризующим качество воды может служить интегральный показатель (ИП) определяемый на основе оценки риска по каждой скважине:

$$ИП_i = \frac{Риск_{ор.}}{ПЗ_{ор.}} + \frac{Риск_{нек.}}{ПЗ_{нек.}},$$

где, $ИП_i$ – интегральный показатель опасности воды на i -й скважине, $Риск_{ор.}$, $Риск_{нек.}$ – суммарный органолептический и неканцерогенный риски, соответственно, $ПЗ_{ор.}$, $ПЗ_{нек.}$ – приемлемые значения органолептического и неканцерогенного рисков, соответственно (расчет ИП проведен по методическим рекомендациям МР 2.1.4.0032-11 и руководству Р 2.1.10.1920-04) (Рисунок 8).

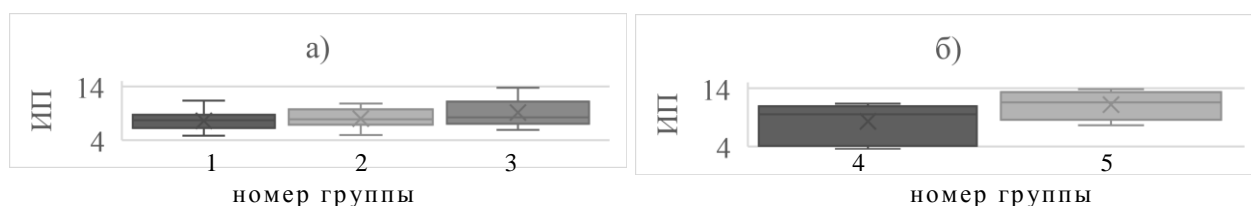


Рисунок 8 – Диаграммы размаха величин интегрального показателя качества воды по группам скважин ИВ 1 (а) и ИВ 2 (б) на ИВ 1 и ИВ 2

Таким образом, результаты построения ДР свидетельствуют о довольно существенном отличии качества воды по выделенным группам скважин ИВ 1 и ИВ 2 (Рисунок 7, 8).

Глава 4. Оценка процесса водоподготовки на ИВ 1

Эффективность процесса водоподготовки и оценка неканцерогенного и органолептического рисков питьевой воды ИВ 1. Проведена оценка эффективности очистки по цветности, мутности, железу общему (Рисунок 9) и корреляционный анализ между показателями в исходной и питьевой воде (по среднесуточным значениям) (Таблица 9).

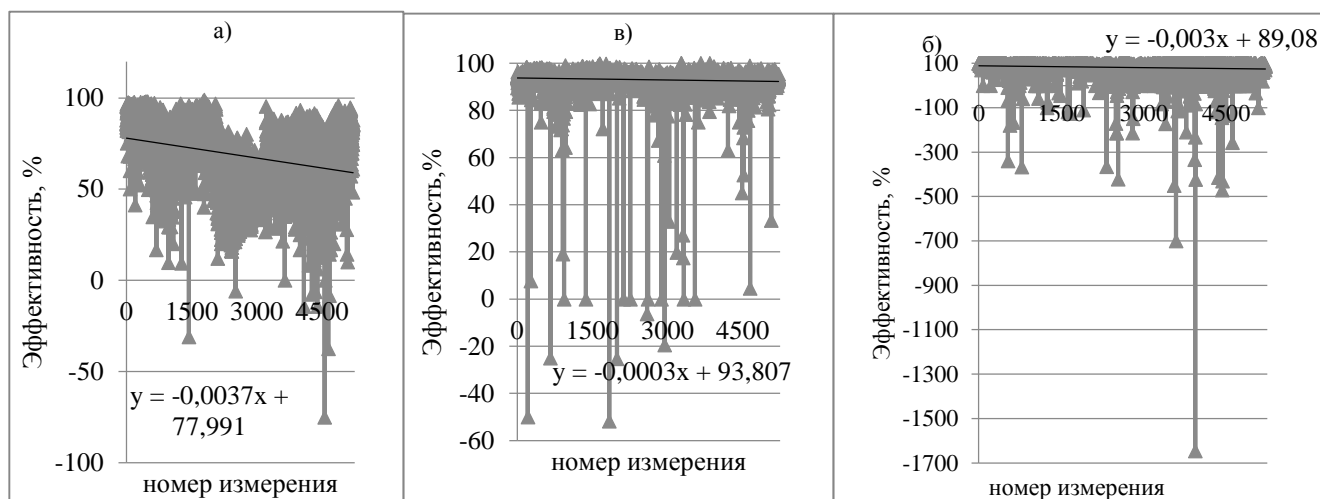


Рисунок 10 – Эффективность процесса водоподготовки по цветности (а), мутности (б), железу общему (в)

Таблица 9 – Матрица парных корреляций между показателями качества исходных и питьевых вод ИВ 1

	Ц ₁	М ₁	Fe _{общ.1}	Ц ₂	М ₂	Fe _{общ.2}
Ц ₁						
М ₁	0,17					
Fe _{общ.1}	-0,07	0,07				
Ц ₂	0,10	0,27	-0,05			
М ₂	-0,06	0,27	0,06	0,47		
Fe _{общ.2}	-0,09	0,27	0,10	0,35	0,39	

Примечание: 1 – Ц, М и Fe_{общ} в исходных водах, соответственно, 2 – Ц, М и Fe_{общ} в питьевых водах, соответственно.

Судя по линиям трендов эффективность водоочистки стабильна по мутности и железу общему, а по цветности – ухудшается (Таблица 9). В целом, отсутствие корреляционной связи между содержанием рассматриваемых ПК в исходной и питьевых водах, свидетельствует о хорошей работе системы водоподготовки на ИВ 1, несмотря на широкий диапазон значений эффективности.

За 2009–2017 г. в питьевой воде ИВ 1 один раз выявлено превышение ПДК по цветности и мутности, 10 раз – по железу общему. Несмотря на наличие превышений ПДК по контролируемым показателям, значения коэффициентов опасности свидетельствует об отсутствии неканцерогенного риска по железу общему и органолептического риска по цветности и мутности.

Прогнозирование значений цветности, мутности и железа общего питьевых и исходных вод с помощью ARIMA-модели и нейронной сети. Для построения

ARIMA-моделей временные ряды ПК разделены на два интервала: первый (85% значений) для построения прогнозной модели и второй – для расчета второй части временного ряда и сравнения с фактическими значениями (15%). Обучение ИНС проведено по выборкам, разделенным в соотношении 70, 15, 15%, для обучающей, тестовой и валидационной выборки, соответственно. Выбирались ИНС с минимальной среднеквадратической ошибкой (mse) и максимальной производительностью (R). Величины относительных ошибок на вторых временных интервалах (для ARIMA-моделей) и тестовых выборках (для ИНС) питьевых и исходных вод составили менее 19 и 24%, соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Экологический мониторинг значений показателей качества исходных вод за период с 2001 по 2016 г. (для ИВ 1, ИВ 3, ИВ 4) и с 2004 по 2016 г. (для ИВ 2), свидетельствует о том, что для значений контролируемых компонентов качества инфильтрационных водозаборов отмечается:

- понижение значений запаха (при 20 °С), мутности, содержания нефтепродуктов, фенольного индекса, фторидов, меди, привкуса на ИВ 1 и ИВ 2,
- отсутствие изменения содержания нитратов на ИВ 1, уменьшение на ИВ 2, увеличение на ИВ 3 и ИВ 4,
- стабильность значений перманганатной окисляемости и ПАВ на ИВ 1 и ИВ 2;
- стабильность значений водородного показателя на всех ИВ,
- стабильность содержания хлоридов на ИВ 4 и увеличение на ИВ 1, ИВ 2 и ИВ 3,
- повышение значений цветности на ИВ 1, а на ИВ 2 – уменьшение; концентрация цинка на ИВ 1 – снижается, а на ИВ 2 – увеличивается,
- увеличение значений сульфатов на ИВ 1, ИВ 2 и стабильность на ИВ 3 и ИВ 4,
- тенденция увеличения значений общей минерализации на всех ИВ,
- повышение значений запаха (при 60 °С), жесткости общей, железа общего.

Снижение величин запаха (при 20 °С), мутности, привкуса, цветности на некоторых ИВ может быть обусловлено улучшением санитарно-гигиенического состояния зон санитарной охраны водозаборов, а фенольного индекса, цинка, меди – полигонов ТБО.

2. Наличие тенденций увеличения значений, а также положительной связи между общей минерализацией, хлоридами, сульфатами и железом общим, свидетельствует об определенном влиянии ОАО «Гомельский химический завод» на качество подземных вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения

на ИВ 1 и ИВ 2. Большая скорость прироста величин показателей на ИВ 2 может свидетельствовать об ухудшении буферной способности почвы прилегающей территории в результате деятельности предприятия.

3. Результаты оценки взаимосвязи между компонентами качества с помощью корреляционно-регрессионного анализа свидетельствует:

- о наличие связей ($K_k \geq 0,5$) между такими показателями, как запах (при 20 С°), запах (при 60 С°), привкус на большинстве скважин ИВ 1 и всех скважинах ИВ 2;
- о наличие K_k от 0,5 до 0,7 («заметная» связь) между хлоридами и общей минерализацией, хлоридами и жесткостью общей в исходных водах обоих ИВ.

Найдены уравнения множественной регрессии для показателей качества исходных вод ИВ 1 и ИВ 2, позволяющие осуществлять моделирование 11 из 19 показателей (величины коэффициентов корреляции между расчетными и фактическими значениями лежат в диапазоне 0,61÷0,88).

4. Оценка качества подземных вод на ИВ 1 (2001-2016 г.) и ИВ 2 (2004-2016 г.) показывает, что на обоих ИВ наблюдается превышение ПДК по железу общему; риски превышения ПДК отмечаются по запаху (при 20 и 60 С°), привкусу, цветности, мутности, перманганатной окисляемости и общей жесткости.

5. Сформированы три группы скважин на ИВ 1 и две на ИВ 2, по УРЭ, коэффициенту суммации по приоритетным показателям качества, оценке стабильности значений приоритетных показателей (карты Шухарта и ящики с усами).

Сравнение величины интегрального показателя качества воды на основе оценки риска двух ИВ показало, что на ИВ 1 скважины третьей группы, в среднем, характеризуются большими значениями по сравнению со скважинами второй группы на 12,1%, а скважины второй группы на 5,4% по сравнению со скважинами первой группы; на ИВ 2 величина интегрального показателя на скважинах пятой группы на 26% больше по сравнению со скважинами четвертой группы.

6. Показана возможность прогнозирования значений цветности, мутности и железа общего исходных и питьевых вод ИВ 1 методами ИНС и ARIMA-модели. Значения относительных ошибок на вторых временных интервалах (для ARIMA-моделей) и тестовых выборках (для ИНС) питьевых и исходных вод составили менее 19 и 24%, соответственно.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе:

- в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Макаров, Д.В. Оценка эффективности очистки по железу общему подземных вод инфильтрационного водозабора юго-востока Беларуси / Д.В. Макаров, Э.Р. Валеева, Р.Н. Вострова, Е.А. Кантор //

Успехи современного естествознания. 2018. №3. С. 101-106.

2. Макаров, Д.В. Применение статистических методов анализа в мониторинге содержания мутности скважинных вод юго-восточного региона Беларуси / Д.В. Макаров, Р.Н. Вострова, Е.А. Кантор // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2019. № 2. С. 118–127.

- **в изданиях, индексируемых базой данных Scopus и Web of Science:**

3. Макаров, Д.В. Прогнозирование значений цветности питьевых и исходных вод с помощью ARIMA-модели и нейронной сети / Д.В. Макаров, Е.А. Кантор, Н.А. Красулина, А.В. Греб, З.З. Бережнова // Юг России: экология, развитие. 2019. Т.14. № 1. С.159-168.

4. Макаров, Д.В. Мониторинг и оценка качества скважинных вод инфильтрационных водозаборов юго-востока Беларуси / Д.В. Макаров, Е.А. Кантор, Н.А. Красулина, З.З. Бережнова, Ю.Н. Савичева // Юг России: экология, развитие. 2019. Т.14. № 3. С.53-60.

- **в периодическом издании:**

5. Макаров, Д.В. Применение карт контроля качества для оценки стабильности окисляемости подземных вод / Д.В. Макаров, Р.Н. Вострова // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2019. №11. С.64-67.

- **в материалах научно-практических конференций:**

6. Миранович, И.М. Железо / И.М. Миранович, Д.В. Макаров // Трансграничное сотрудничество в области экологической безопасности и охраны окружающей среды: материалы международной научно-практической конференции. Гомель, Издательство: БелГУТ, 2011. С. 135-139.

7. Валеева, Э.Р. Мониторинг и поиск путей улучшения качества исходных вод юго-восточного региона Беларуси / Э.Р. Валеева, Д.В. Макаров, Л.А. Насырова // 69-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: материалы научно-технической конференции. Уфа, Издательство: УГНТУ, 2018. С. 125.

8. Макаров, Д.В. Сравнение стабильности значений мутности подземных вод инфильтрационных водозаборов юго-востока Беларуси / Д.В. Макаров, Э.Р. Валеева // 69-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: материалы научно-технической конференции. Уфа, Издательство: УГНТУ, 2018. С. 667.

9. Макаров, Д.В. Выявление возможного фактора влияющего на формирование ПАВ в подземных водах / Д.В. Макаров, Э.Р. Валеева // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии: материалы всероссийской конференции. Уфа, Издательство: УГНТУ, 2017. С. 26-27.

10. Макаров, Д.В. Мониторинг фенольного индекса в подземных водах / Д.В. Макаров, Э.Р. Валеева, Р.Н. Вострова, Е.А. Кантор // 7-я конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды»: материалы международной научно-технической конференции. Уфа, Издательство: ЦИТО+, 2018. С. 3-4.

11. Вострова, Р.Н. Использование методов математической статистики для анализа значений по железу общему при работе инфильтрационных водозаборов / Р.Н. Вострова, Д.В. Макаров // 4-я международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы и перспективы развития транспортного и строительного комплексов»: сборник материалов конференции. Гомель, Издательство: БелГУТ, 2018. С. 171-173.

12. Вострова, Р.Н. Сравнение ARIMA-метода и нейросетевого моделирования для прогнозирования значений по мутности исходных вод инфильтрационного водозабора юго-востока Беларуси / Р.Н. Вострова, Д.В. Макаров // 4-я международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы и перспективы развития транспортного и строительного комплексов»: сборник материалов конференции. Гомель, Издательство: БелГУТ, 2018. С. 173-174.

- **программа для ЭВМ:**

13. Прогнозирование значений железа общего в питьевых водах: свидетельство о гос. регистрации ЭВМ 2018619203 Рос. Федерации / Макаров Д.В., Дружинская Е.В., Кантор Е.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; № 2018616515; заявл. 25.06.2018; опубл. 02.08.2018. – С. 1.