

ХАРАБРИН СЕРГЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ТРИГАЛОГЕНМЕТАНОВ
В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ И ВОДЕ ВОДОИСТОЧНИКА
(на примере поверхностного и инфильтрационных
водозаборов г. Уфы)**

Специальности: 03.00.16 – «Экология»

05.23.04 – «Водоснабжение, канализация, строительные
системы охраны водных ресурсов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время антропогенная нагрузка на природные водоемы, являющиеся источниками для получения питьевой воды, неуклонно возрастает. Наиболее опасными для человека загрязнителями являются различные патогенные микроорганизмы. Поэтому в технологии водоподготовки важнейшая роль принадлежит процессу обеззараживания и, в частности, хлорированию. Однако использование хлора приводит к образованию хлорорганических соединений, доминирующее значение среди которых принадлежит трагалогенметанам (ТГМ). Последние относятся к токсичным органическим соединениям и отнесены ко II классу опасности. Поэтому знание общих закономерностей образования ТГМ необходимо для обоснованного управления технологией водоподготовки с целью снижения количества ТГМ в питьевой воде.

Основанием для проведения работы явилось Постановление Правительства Российской Федерации от 05.09.2001 г. № 660 “О федеральной целевой программе “Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы”, а также приказ Министерства образования России от 02.11.2001 г. № 3544 “О проведении открытого конкурса на размещение заказов на выполнение работ по реализации федеральной целевой программы “Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы” и реализация проекта “Научно-образовательно-технологический центр по мониторингу водоисточников и обеспечению качества питьевой воды из источников, подверженных техногенным загрязнениям” (Государственный контракт П0026/1183 от 11.09.2002г. и дополнение к государственному контракту 1004 от 18.06.2003 г.).

Цель работы – мониторинг состояния воды р. Уфы и питьевой воды в отношении ТГМ с целью выявления общих закономерностей и факторов, влияющих на образование ТГМ для разработки научно обоснованных мероприятий, направленных на снижение концентрации ТГМ в питьевой воде.

Задачи исследования:

- мониторинг состояния воды р. Уфы в отношении техногенных органических соединений в створах поверхностного и инфильтрационных водозаборов с целью выявления соединений, влияющих на загрязненность воды р. Уфа;
- мониторинг качества питьевой воды с целью выявления закономерностей изменения концентрации ТГМ на водозаборах различного типа с использованием анализа временных рядов (АВР);
- выявление факторов, определяющих концентрацию ТГМ в питьевой воде на водозаборах различного типа сочетанием метода АВР и корреляционно-регрессионного анализа;
- прогнозирование концентрации ТГМ в питьевой воде на водозаборах различного типа сочетанием метода АВР и корреляционно-регрессионного анализа;

– выявление периодов, в которых возможно снижение концентрации ТГМ в питьевой воде за счет технологических мероприятий в условиях действующего поверхностного водозабора.

Научная новизна

1. Методом теории нечетких множеств проведен мониторинг состояния воды источника питьевого водоснабжения и выявлено, что зимне-весенний период для р. Уфы характеризуется повышенным содержанием техногенных органических загрязнителей I и II классов опасности.

2. Впервые использован АВР для мониторинга ТГМ в питьевой воде поверхностного и инфильтрационных водозаборов. Получено, что вклад в изменчивость временного ряда концентрации ТГМ для поверхностного водозабора определяется главным образом сезонной составляющей. Инфильтрационные водозаборы характеризуются сглаженным, по сравнению с поверхностным, характером образования ТГМ. Случайная составляющая доминирует в изменении количества бромсодержащих ТГМ.

3. Сочетанием корреляционно-регрессионного и АВР выявлены факторы и получены математические зависимости, позволяющие прогнозировать концентрацию ТГМ в питьевой воде на уровне точности методик измерения.

Практическая значимость

- показано, что переход от поверхностного водозабора к инфильтрационному от одного водоисточника позволяет снизить концентрацию ТГМ в 2 и более раза;
- обоснована возможность снижения концентрации ТГМ в период с мая по октябрь с помощью известных технологий.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции, посвященной 100-летию Уфимского водопровода; VII Международной научно - технической практической конференции при Международной специализированной выставке «Строительство, коммунальное хозяйство, энерго-ресурсосбережение», (г. Уфа, 2003 г.); на конференции, посвященной Международному дню воды «Эколого-водохозяйственные проблемы региона Южного Урала», (г. Уфа, 2003 г.); на II Всероссийской научной INTERNET-конференции <http://www.conf.rusoil.net>, (г. Уфа, 2003 г.), на шестом международном конгрессе ЭКВАТЕК-2004 (г. Москва, 2004 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей, 8 тезисов докладов.

Структура работы

Работа состоит из введения, шести глав, общих выводов, двух приложений (163 страниц, 21 иллюстрации, 47 таблиц), и библиографии из 153 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана необходимость мониторинга ТГМ в воде источника водоснабжения и в питьевой воде с целью обеспечения современных требований, предъявляемых к качеству питьевой воды. Определены задачи, решаемые в диссертации.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрено состояние проблемы загрязнения воды водоисточника ТГМ. Описаны закономерности и факторы, влияющие на образование ТГМ при хлорировании воды. Рассмотрены способы и методы, позволяющие снижать содержание ТГМ в питьевой воде. В обзоре приведены эмпирические зависимости концентрации ТГМ в питьевой воде от показателей качества исходной воды и дозы хлора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вторая глава посвящена мониторингу качества воды р. Уфы в отношении техногенных загрязнителей органического происхождения в створах Северного ковшового (СВ) водозабора из поверхностного водоисточника, Изякского (ИВ) и Южного (ЮВ) инфильтрационных водозаборов. Исследования проведены на основании данных аналитического контроля содержания органических соединений в р. Уфе, выполненных МУП «Уфаводоканал» в 1994-2002 гг.

Мониторинг состояния воды р. Уфы по техногенным загрязнителям может быть рассмотрен как многокритериальная задача принятия решения. Поэтому для оценки загрязненности воды р. Уфа органическими веществами использован подход, базирующийся на основных положениях теории нечетких множеств и теории принятия решения. В качестве критерия, который позволяет суммарно оценить не только концентрацию вещества, но и его вклад в общую токсичность воды, нами использован коэффициент суммации.

$$\sum_{i=1}^N \frac{C_{\text{ФАКТ}}^i}{\text{ПДК}_i} = \frac{C_{\text{ФАКТ}}^1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_{\text{ФАКТ}}^2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_{\text{ФАКТ}}^N}{\text{ПДК}_N} \quad (1)$$

где $C_{\text{ФАКТ}}^1, \dots, C_{\text{ФАКТ}}^N$ – фактические концентрации индивидуальных химических веществ; $\text{ПДК}_1, \dots, \text{ПДК}_N$ – предельно допустимые концентрации химических веществ в воде.

Для формализации задач исследования качества воды р. Уфы в отношении органических загрязнителей определены цели и критерии (табл. 1). Решение многокритериальных задач ранжирования проведено в три этапа.

Таблица 1

Цели и критерии задач ранжирования

	Задача 1	Задача 2
Цели	Ранжирование временных периодов по степени загрязнения воды органическими веществами	Ранжирование органических веществ по степени их влияния на загрязненность воды
Критерии	Коэффициент суммации	Относительная концентрация вещества-загрязнителя

Этап 1. По каждому критерию для каждого объекта (временной период для задачи 1 или конкретное вещество для задачи 2) строятся функции принадлежности μ_1^j, \dots, μ_k^j , которые характеризуют степень загрязненности временного периода суммарно по органическим веществам или конкретным органическим веществом. Таким образом, каждому объекту ставятся в соответствие К

чисел $\mu_1^j, \mu_2^j, \dots, \mu_k^j$. Чем ближе значение функции принадлежности μ_k^j к 1, тем загрязненней рассматриваемый временной период.

Эман 2. Решением многокритериальной задачи ранжирования объектов по набору показателей принимаем некое нечеткое подмножество, для элементов которого агрегирующая функция вычисляется по формуле

$$\mu^j = \frac{\mu_1^j + \dots + \mu_k^j}{K}, j = \overline{1, N}.$$

Эман 3. После вычисления значений агрегирующей функции каждому j -му временному периоду ставится в соответствие единственный числовой параметр μ^j , $j = \overline{1, N}$. Упорядочиванием всех объектов в соответствии со значениями этого полученного параметра решается поставленная задача упорядочения по набору признаков.

Таким образом, в качестве решения задачи 1 выступает временной период, который является наиболее загрязненным органическими веществами.

В качестве решения задачи 2 выступают органические соединения, которые существенно влияют на загрязненность воды р. Уфы в рассматриваемый временной период.

Нами проведено ранжирование временных периодов по степени загрязнения органическими веществами как I и II, III и IV классов опасности отдельно, так и по совокупному влиянию органических веществ I-IV классов опасности. Каждому месяцу, в соответствии с вычисленным агрегирующим параметром, присвоен ранг от первого до двенадцатого. Более «грязным» месяцам соответствуют высокие значения рангов. Результаты решения задачи ранжирования временных периодов в створах СВ, ИВ и ЮВ показывают (табл. 2), что по сумме органических соединений I и II классов опасности загрязненным является зимне-весенний период. Значения рангов изменяются в пределах от 7 до 12. При этом зимние месяцы имеют достаточно высокие и в некоторых случаях максимальные ранги. Как по совокупному влиянию органических веществ всех классов опасности, так и по веществам I и II классов опасности наиболее «грязным» следует признать январь. Март и апрель – паводковый период, характеризуется высокими значениями рангов – 11 и 10 соответственно. Отмеченные ухудшения характерны для всех створов. Минимальный уровень загрязнения р. Уфы наблюдается в осенне-летний период. Наиболее чистым по сумме органических веществ и веществам I и II классов опасности следует признать август. Низким содержанием органических соединений характеризуются июль, сентябрь, ранги которых соответственно равны 3 и 2. По веществам III и IV классов опасности наиболее «грязным» месяцем является апрель, а наиболее «чистым» – декабрь.

По совокупному влиянию веществ I-IV классов и по сумме органических веществ I и II классов опасности значения рангов одинаковые или незначительно отличаются (табл. 2). Это свидетельствует о решающем влиянии на загряз-

ненность воды органических веществ I и II классов опасности. По веществам III и IV классов опасности не наблюдается четких границ между «плохим» и «хорошим» периодами.

Таблица 2

Ранги временных периодов по сумме органических веществ

Водозабор	Месяц	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЮВ	свертка	0,79	0,64	0,71	0,68	0,56	0,41	0,46	0,32	0,54	0,54	0,50	0,47
	ранг	12	9	11	10	8	2	3	1	6	6	5	4
ИВ	свертка	0,69	0,55	0,72	0,54	0,67	0,71	0,44	0,43	0,39	0,38	0,51	0,48
	ранг	10	8	12	7	9	11	4	3	2	1	6	5
СВ	свертка	0,59	0,64	0,51	0,70	0,49	0,52	0,45	0,46	0,59	0,43	0,54	0,58
	ранг	10	11	5	12	4	6	2	3	9	1	7	8
Итоговая свертка		0,69	0,61	0,65	0,64	0,57	0,55	0,45	0,40	0,51	0,45	0,52	0,51
Итоговый ранг		12	9	11	10	8	7	2	1	4	2	6	5
по органическим веществам 1 и 2 классов опасности													
Водозабор	Месяц	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЮВ	свертка	0,81	0,61	0,67	0,69	0,60	0,47	0,42	0,34	0,47	0,47	0,61	0,49
	ранг	12	8	10	11	7	5	2	1	3	3	8	6
ИВ	свертка	0,74	0,46	0,81	0,67	0,67	0,63	0,42	0,43	0,23	0,35	0,53	0,55
	ранг	11	5	12	10	9	8	3	4	1	2	6	7
СВ	свертка	0,64	0,60	0,51	0,65	0,46	0,57	0,46	0,44	0,59	0,49	0,55	0,52
	ранг	11	10	5	12	2	8	2	1	9	4	7	6
Итоговая свертка		0,73	0,56	0,66	0,67	0,58	0,56	0,43	0,40	0,43	0,44	0,57	0,52
Итоговый ранг		12	7	10	11	9	6	3	1	2	4	8	5
по органическим веществам 3 и 4 классов опасности													
Водозабор	Месяц	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЮВ	свертка	0,60	0,70	0,59	0,69	0,45	0,35	0,65	0,44	0,48	0,48	0,41	0,47
	ранг	9	12	8	11	4	1	10	3	6	6	2	5
ИВ	свертка	0,42	0,61	0,45	0,56	0,55	0,67	0,58	0,54	0,56	0,58	0,55	0,39
	ранг	2	11	3	7	5	12	9	4	7	9	5	1
СВ	свертка	0,50	0,45	0,48	0,68	0,61	0,54	0,60	0,58	0,58	0,41	0,44	0,53
	ранг	5	3	4	12	11	7	10	8	9	1	2	6
Итоговая свертка		0,51	0,59	0,51	0,64	0,54	0,52	0,61	0,52	0,54	0,49	0,47	0,46
Итоговый ранг		4	10	4	12	8	6	11	6	9	3	2	1

Решение задачи ранжирования органических веществ по степени их влияния на загрязненность воды показывает, что характерными загрязнителями воды р. Уфы являются бенз(α)пирен, хлороформ, тетрахлорметан, γ - ГХЦГ, метафос, карбофос. В отдельных створах отмечены также 2,4 – дихлорфеноксиуксусная кислота, трихлорэтилен, бромдихлорметан. В целом за весь период наблюдений и по характерным периодам, полученным на основании решения задачи ранжирования периодов, выявлено, что группа приоритетных загрязнителей не меняется (табл. 3).

Максимальные значения рангов (31–36) для соединений, включенных в группу ТГМ, характерны для хлороформа. Однако следует подчеркнуть, что концентрация хлороформа, обнаруживаемая в воде р. Уфе (в среднем 0,3 мкг/дм³)

соответствует вкладу в коэффициент суммации менее 0,015, и не оказывает существенного влияния на качество питьевой воды.

Таблица 3

Ранги органических веществ, существенно влияющих на загрязненность воды р. Уфы в створах водозаборов

ИНГРЕДИЕНТЫ	ПДК, мкг/дм ³	Класс опасности	ИВ			СВ			ЮВ		
			Годовой период	Зимне-весенний период	Летне-осенний период	Годовой период	Зимне-весенний период	Летне-осенний период	Годовой период	Зимне-весенний период	Летне-осенний период
1 Хлороформ	60	2	35	33	35	32	31	33	33	33	33
2 1,2-Дихлорэтан	20	–	23	24	22	24	27	23	20	19	23
3 Тетрахлорметан	6	–	34	34	34	33	33	34	34	34	34
4 Бенз(а)пирен	0,005	1	33	35	31	35	36	36	36	36	36
5 Бромдихлорметан	30	–	18	25	13	20	29	20	23	26	20
6 Бромформ	100	–	9	12	7	9	10	11	8	10	9
7 Дибромхлорметан	30	–	17	18	16	17	14	15	12	12	11

Третья глава посвящена мониторингу загрязнения ТГМ питьевой воды поверхностного (СВ) и инфильтрационных (ИВ и ЮВ) водозаборов.

Суммарное количество образующихся ТГМ нами оценено по содержанию хлора и брома в ТГМ по формулам:

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

$$\text{ТГМ (Br)} = \frac{m_{\text{CHBrCl}_2}}{M_{\text{CHBrCl}_2}} \cdot 79,9 \cdot 1 + \frac{m_{\text{CHBr}_2\text{Cl}}}{M_{\text{CHBr}_2\text{Cl}}} \cdot 79,9 \cdot 2 + \frac{m_{\text{CHBr}_3}}{M_{\text{CHBr}_3}} \cdot 79,9 \cdot 3, \quad (3)$$

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

Мониторинг проведен на основании данных аналитического контроля за содержанием органических соединений в питьевой воде, выполненных центром аналитического контроля качества воды МУП «Уфаводоканал» в 1994-2002 гг. Из рассчитанных значений образованы последовательности, которые представляют собой временные ряды: по ТГМ(Cl) с 1994 по 2002 год (108 значений), по ТГМ(Br) с 1995 по 2002 год (96 значений). В качестве примера приведены данные для СВ (рис.1). Полученные последовательности изучены методом анализа временных рядов, который позволяет дифференцировать ряд аналитических наблюдений на закономерную, случайную составляющие, а также выделить сезонную компоненту.

Для выделения детерминированных составляющих принята аддитивная модель

$$x_t = d_t + \varepsilon_t = (tr_t + c_t + s_t) + \varepsilon_t, \quad (4)$$

где x_t – элементы временного ряда; d_t – детерминированная составляющая; ε_t – случайная составляющая; $tr_t + c_t$ – тренд-циклическая компонента; s_t – сезонная компонента. $t=1, \dots, n$ – порядковые номера элементов временного ряда, соответствующие месяцу.

Так как циклическая компонента c_t специально не исследована, тренд-циклическая компонента обозначена tr_t .

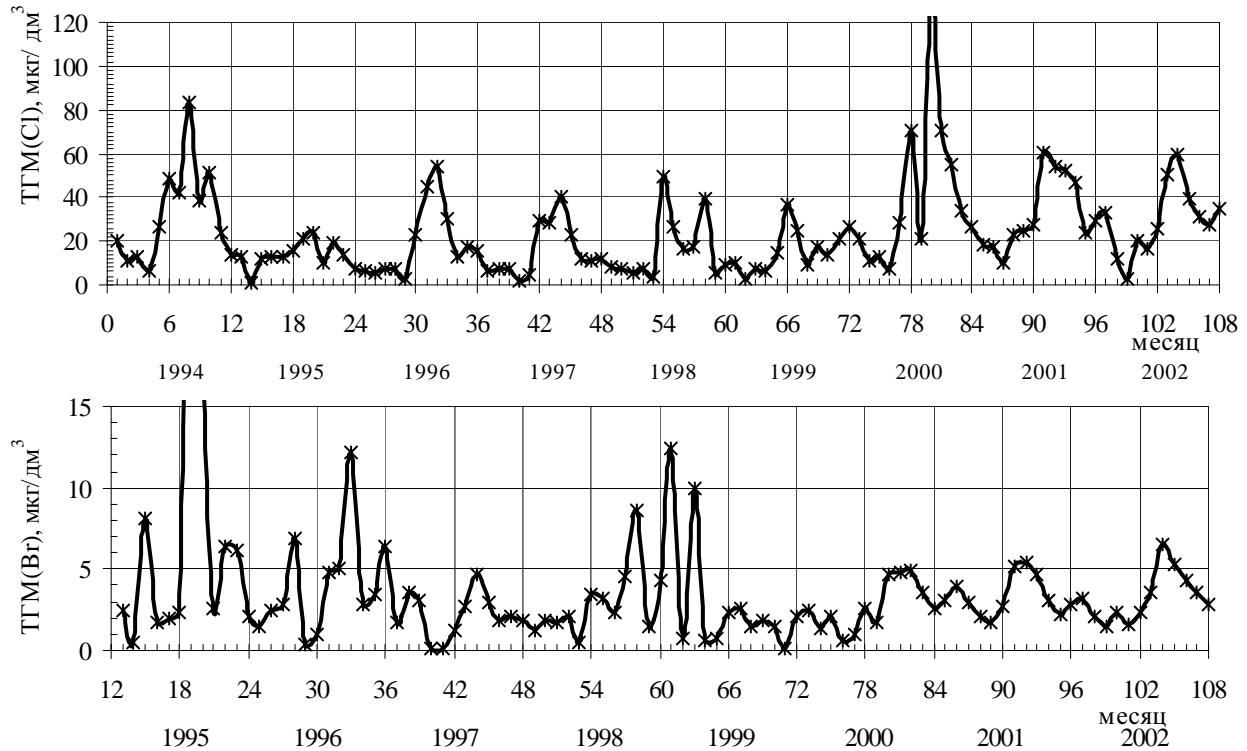


Рис. 1. Временные ряды содержания ТГМ(Cl) и ТГМ(Br) в питьевой воде СВ.

Сезонная декомпозиция проведена с использованием модели (4). В качестве тренда рассмотрено простое скользящее среднее. Для оценки сезонной компоненты рассчитаны сезонные индексы по формуле:

$$\xi_i = \frac{1}{\tau + 1} \sum_{j=1}^{\tau+1} (x_{i+j-p} - \xi_{i+j-p}). \quad (5)$$

Для временных рядов ТГМ(Cl) и ТГМ(Br) τ равняется 7 и 6 соответственно.

Расчет случайной компоненты ε_t произведен исходя из принятой модели (4). Для полученных последовательностей ε_t определены среднеквадратичные отклонения (СКО). Вклад компонент в исходные значения ряда рассчитан путем оценки изменений общей суммы квадратов отклонений элементов ряда за счет суммы квадратов отклонений вносимых трендом, сезонностью и случайными колебаниями.

Результаты расчетов показывают, что содержание ТГМ(Cl), характеризующее трендом для поверхностного водозабора, выше, чем для инфильтрацион-

ных в 1,8–3,5 раза (рис. 2). Суммарная доза хлора для поверхностного водозабора также выше приблизительно в 3–4 раза (табл. 4).

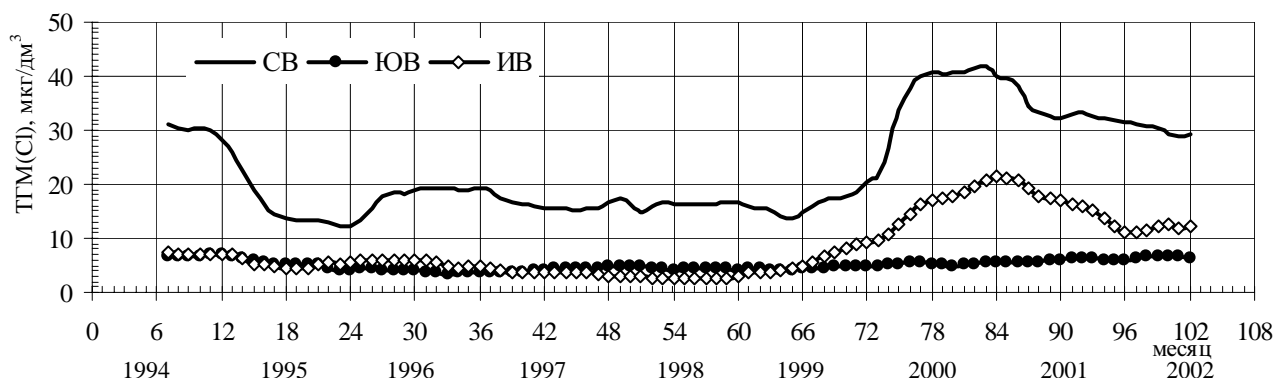


Рис. 2. Тренд-циклические компоненты временных рядов ТГМ(Cl) в питьевой воде различных водозаборов

Таблица 4

Дозы хлора (детерминированные компоненты) на различных водозаборах, мг/дм³

Месяц	СВ			ИВ	ЮВ
	суммарная доза	первичная доза	вторичная доза		
январь	1,54	0,46	1,14	0,62	0,51
февраль	1,23	0,32	0,94	0,62	0,51
март	1,15	0,35	0,84	0,64	0,49
апрель	1,71	0,45	1,27	0,61	0,49
май	2,24	0,67	1,59	0,71	0,57
июнь	2,61	1,23	1,46	0,63	0,57
июль	2,78	1,42	1,35	0,59	0,60
август	2,56	1,37	1,21	0,62	0,63
сентябрь	2,14	1,08	1,09	0,66	0,56
октябрь	1,82	0,86	0,97	0,63	0,55
ноябрь	1,73	0,55	1,16	0,62	0,56
декабрь	1,70	0,44	1,30	0,61	0,51
ср. значение	1,94	0,77	1,19	0,63	0,55

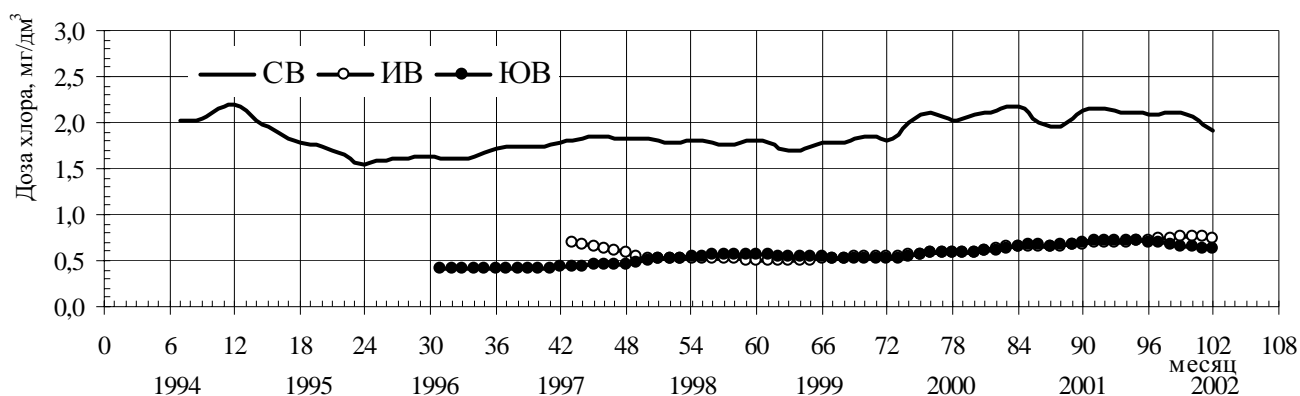


Рис. 3. Тренд-циклические компоненты временных рядов доз хлора на различных водозаборах

Увеличение дозы хлора в период $t=72\dots102$ (рис. 3) проявляется в росте тренда содержания ТГМ(Cl) (рис. 2), что можно проследить для СВ в период $t=72\dots102$ и для ИВ в период $t=68\dots102$ (август 1999-2002 гг.). Уменьшение дозы хлора приводит к снижению тренда ТГМ(Cl) в период $t=1\dots24$ (рис. 2).

Результаты расчетов детерминированных компонент показывают, что выраженная сезонность во временных рядах ТГМ(Cl) наблюдается только на поверхностном водозаборе (рис. 4), что подтверждается высоким значением коэффициента сезонности (табл. 5).

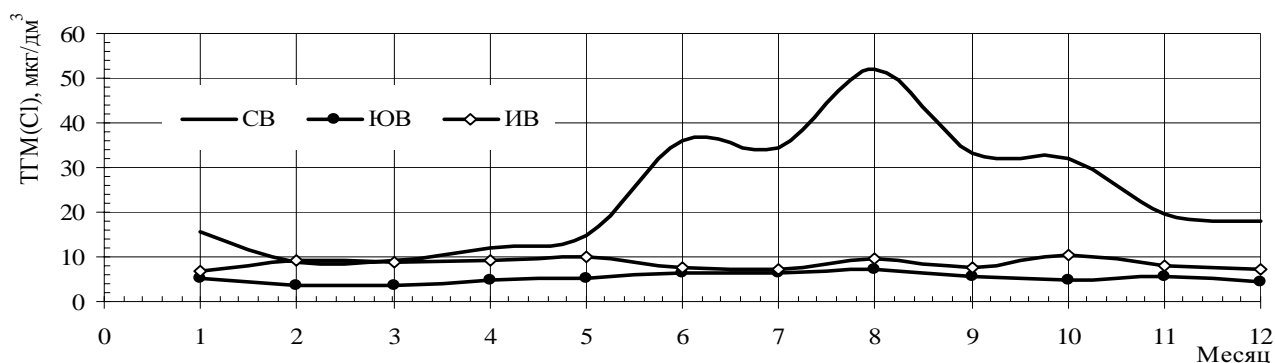


Рис. 4. Детерминированные компоненты временных рядов ТГМ(Cl) в питьевой воде различных водозаборов.

Таблица 5

Содержание ТГМ(Cl) (детерминированная компонента)
при различных дозах хлора, $\text{мкг Cl}/\text{дм}^3$

Месяц	СВ			ИВ			ЮВ		
	1,80*	1,86*	1,93*	0,59*	0,63*	0,67*	0,49*	0,55*	0,59*
январь	8,46	15,42	21,18	2,81	6,68	9,95	4,66	5,36	6,97
февраль	5,14	8,85	10,54	3,70	9,14	13,47	3,09	3,59	3,97
март	9,21	9,27	7,47	5,27	8,69	10,41	3,16	3,49	3,46
апрель	8,80	11,83	13,18	5,78	9,16	11,16	5,18	4,69	3,28
май	9,73	14,63	19,79	5,65	10,16	13,41	4,44	5,19	5,44
июнь	32,97	35,95	38,64	7,07	7,70	8,45	6,26	6,28	6,98
июль	31,66	34,37	34,23	4,12	7,01	8,97	5,61	6,43	7,10
август	42,89	51,96	52,86	7,87	9,76	9,57	7,79	7,39	6,10
сентябрь	23,18	33,16	40,21	4,77	7,69	9,17	5,15	5,42	5,12
октябрь	26,24	32,01	39,45	5,24	10,33	14,20	4,41	4,75	5,11
ноябрь	13,80	19,52	21,58	3,34	8,17	12,19	5,36	5,53	5,07
декабрь	10,95	18,13	23,19	3,05	7,36	10,84	3,03	4,26	5,23
сумма значений	223,0	285,1	322,3	58,6	101,9	131,8	58,14	62,38	63,83
среднее значение	18,59	23,76	26,86	4,89	8,49	10,98	4,85	5,20	5,32
Коэф. сезонности	2,0	1,8	1,7	1,0	0,4	0,5	1,0	0,8	0,7
СКО	8,3	12,0	14,7	2,9	4,2	4,7	2,0	1,9	1,5

* - среднемноголетняя доза хлора за рассматриваемый период, $\text{мг}/\text{дм}^3$

Максимально сезонные колебания увеличивают концентрацию ТГМ(Cl) в зависимости от дозы хлора до 42,9-52,9 $\text{мкг Cl}/\text{дм}^3$ при средней концентрации 18,6-26,9 $\text{мкг Cl}/\text{дм}^3$ (табл. 5). Максимальные концентрации ТГМ(Cl) приходят-

ся на период июнь-октябрь (рис. 4) и соответствуют максимуму вторичной дозы хлора (рис. 5).

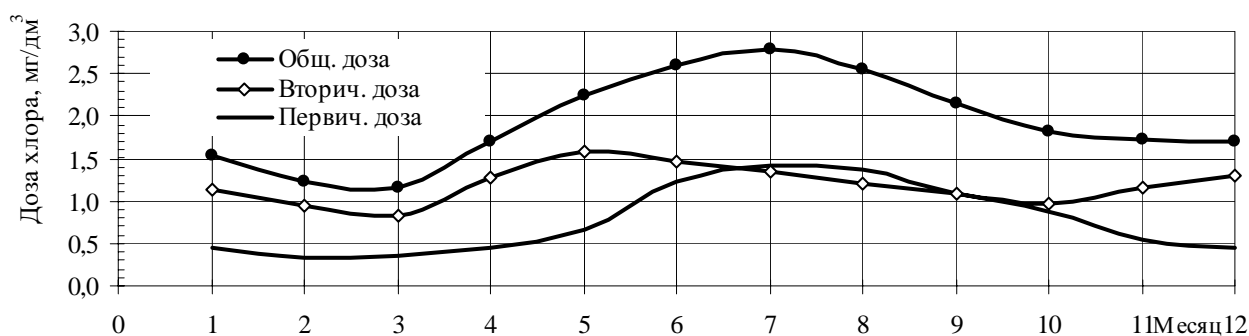


Рис.5. Детерминированные компоненты временного ряда дозы хлора СВ

ИВ и ЮВ по сравнению с СВ характеризуются сглаженными сезонными изменениями концентрации ТГМ(Cl) (рис.4), что предопределяет низкий коэффициент сезонности (табл. 5). Максимальные сезонные колебания увеличивают концентрацию ТГМ(Cl) на ИВ в зависимости от дозы хлора до 7,87-14,2 мкг Cl/дм³ при средней концентрации 4,9-11,0 мкг Cl/дм³ (табл. 5). На ЮВ концентрация ТГМ(Cl) в зависимости от дозы хлора увеличивается до 7,8 мкг Cl/дм³ при средней концентрации 4,85-5,2 мкг Cl/дм³. Увеличение дозы хлора проявляется в повышении детерминированной составляющей, снижении коэффициента сезонности, увеличении СКО случайной составляющей процесса (табл. 5) на всех водозаборах. Исключение отмечено по СКО для ЮВ, возможно связано с особенностями анализируемого объекта.

Качество воды ИВ и ЮВ в отношении образования ТГМ(Cl) практически одинаково. Отличие в концентрациях ТГМ(Cl) на этих водозаборах объясняется большим временем контакта воды с хлором на ИВ, которое обуславливает более высокие дозы хлора (табл. 4). Более высокие дозы хлора на ИВ связаны с тем, что управление процессом хлорирования осуществляется по остаточному хлору в воде, концентрация которого поддерживается постоянной.

Связь между временем контакта, дозой хлора и концентрацией ТГМ(Cl) показана на примере ЮВ. Усреднением данных девятилетних наблюдений получено соотношение между концентрацией ТГМ(Cl), временем контакта и дозой хлора для ЮВ (рис. 6). Увеличение продолжительности контакта воды с хлором предопределяет необходимость повышения дозы хлора, что повышает концентрацию ТГМ(Cl).

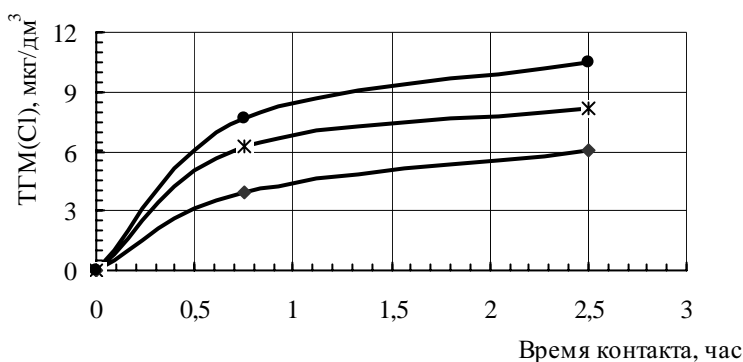


Рис. 6. Изменение концентрации ТГМ(Cl) на ЮВ в зависимости от дозы хлора и времени контакта

- при дозе хлора 0,53 мг/дм³
- ◆— при дозе хлора 0,42 мг/дм³
- *— среднее значение

Время контакта в резервуарах чистой воды составляет 0,75 часа, а в резервуарах верхней зоны с учетом времени добегаания по сетям составляет 2,5 часа.

Содержание брома в ТГМ(Br), характеризуемое тренд-циклическими компонентами, практически одинаково для всех водозаборов (рис. 7).

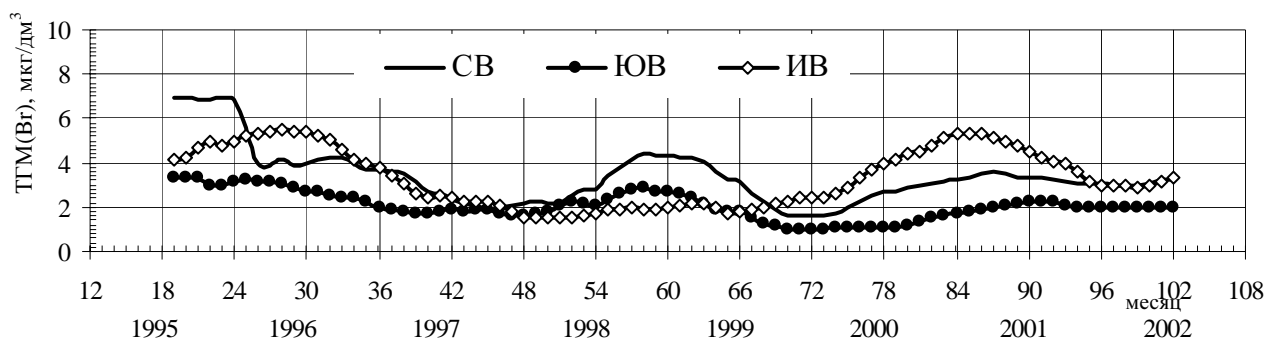


Рис. 7. Тренд-циклические компоненты временных рядов ТГМ(Br) в питьевой воде различных водозаборов

Сезонные увеличения концентрации ТГМ(Br), по сравнению с изменением концентрации ТГМ(Cl), незначительны (табл. 6). Значение коэффициента сезонности показывает (табл. 6), что наиболее выражены сезонные изменения концентрации ТГМ(Br) на СВ (рис. 9). Концентрация возрастает до 7,35 мкг Br/дм³ в июле при средней концентрации 3,37 мкг Br/дм³ (табл. 6).

Рост концентрации в июле-августе, можно объяснить тем, что одним из источников образования бромсодержащих ТГМ являются примеси брома в хлоре¹, доза которого в этот период максимальна (рис. 6).

Таблица 6

Содержание ТГМ(Br) (детерминированная компонента)
при различных дозах хлора, мкг Br/дм³

Месяц	СВ	ИБ	ЮВ
	1,86*	0,63*	0,55*
январь	3,64	2,56	2,48
февраль	2,50	3,33	1,59
март	3,72	3,97	2,40
апрель	2,36	4,83	2,24
май	1,16	4,02	2,56
июнь	2,53	3,58	1,74
июль	7,35	2,39	1,60
август	5,49	3,59	2,47
сентябрь	4,56	3,37	2,65
октябрь	3,95	4,05	2,08
ноябрь	2,55	2,24	2,16
декабрь	2,96	2,87	1,61
Сумма значений	42,77	40,8	25,58
Среднее значение	3,37	3,32	2,05
Коэф. сезонности	1,74	0,76	0,5
СКО	3,38	1,48	1,09

* - среднемноголетняя доза хлора, мг/дм³

¹ Васильева А.И., Вожаева М.Ю., Гагарина Л.Н. и др. Источники образования броморганических соединений в питьевой воде (сообщение 2)/Тезисы докладов IV Всероссийской конференции Экоаналитика 2000. – Краснодар, 2000. – С. 282-284.

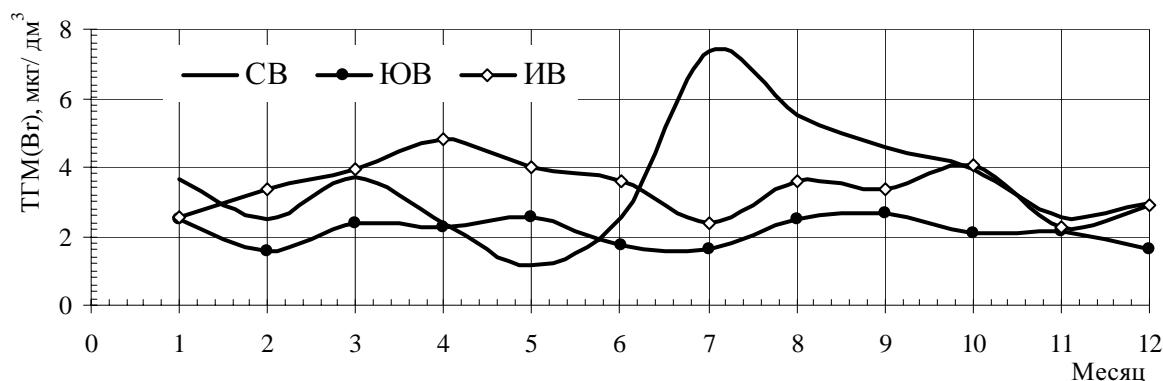


Рис. 8. Детерминированные компоненты временных рядов ТГМ(Вr) в питьевой воде различных водозаборов

На ЮВ максимальная концентрация ТГМ(Вr) отмечена в сентябре (рис. 8), и составляет 2,65 мкг Вr/дм³ при среднегодовой концентрации 2,05 мкг Вr/дм³ (табл. 6). Следует отметить, что количество ТГМ(Вr) на ИВ всегда больше, чем на ЮВ (рис. 8), что, по всей вероятности, связано с более высокими дозами хлора на ИВ (табл. 4).

В процессе образования ТГМ(Сl) на ИВ при больших дозах хлора и более продолжительном времени контакта преобладает закономерный процесс, доминирующий вклад в общую изменчивость вносит тренд-циклическая составляющая (табл. 7). Для ЮВ большее влияние оказывает случайная составляющая, что можно объяснить непродолжительным временем контакта воды с хлором от точки его ввода до точки пробоотбора. На СВ основной вклад в изменчивость временного ряда ТГМ(Сl) вносит сезонная составляющая.

Изменчивость временных рядов ТГМ(Вr) на всех водозаборах, обуславливается случайной компонентой. Высокий вклад случайной составляющей объясняется малой концентрацией бромсодержащих ТГМ в питьевой воде и погрешностью анализа (табл. 7).

Таблица 7

Вклад компонент (%) в изменчивость временных рядов ТГМ(Сl) и ТГМ(Вr)

Компонента	СВ	ИВ	ЮВ
ТГМ(Сl)			
Тренд-циклическая	21,5	52,5	17,0
Сезонная	44,1	3,7	23,0
Случайная	34,4	43,8	60,0
Временной ряд	100,0	100,0	100,0
ТГМ(Вr)			
Тренд-циклическая	12,0	26,1	17,7
Сезонная	17,2	15,3	8,2
Случайная	70,8	58,6	74,1
Временной ряд	100,0	100,0	100,0

Четвертая глава посвящена прогнозированию концентрации ТГМ в питьевой воде на водозаборах различного типа.

Для изучения взаимосвязи ТГМ(Сl) с показателями качества питьевой воды проведен корреляционно-регрессионный анализ, на основании которого составлены уравнения регрессии (табл. 8).

Таблица 8

Уравнения регрессии, полученные с использованием временных рядов ТГМ(Сl)

Уравнения, значения коэффициентов	Статистические критерии			
	R ²	p	t	F
ИБ				
ТГМ(Сl)=K ₁ ×Д _{ХЛОРА} (1.1)	64,0			126,0
K ₁ =α ₁ ×ПМО _{РЧВ} α ₁ =21,87 (1.2)	98,0	0,0000	58,58	3431
ЮВ				
ТГМ(Сl)=K ₂ ×Д _{ХЛОРА} (1.3)	86,6			536,9
K ₂ =α ₂ ×ПМО _{РЧВ} +β ₂ ×Т _{РЧВ} (1.4)	83,6			208,9
α ₂ =7,03		0,0000	7,87	
β ₂ =0,269		0,0080	2,70	
СВ				
ТГМ(Сl)=K ₃ ×Д _{ХЛОРА1} +K ₄ ×Д _{ХЛОРА2} (1.5)	75,3			152,7
K ₃ =21,49		0,0000	6,86	
K ₄ =7,03		0,0022	3,15	
Д _{ХЛОРА1} =α ₃ ×ПМО _{РЕКА} +β ₃ ×Т _{РЕКА} (1.6)	92,0			573,6
α ₃ =0,085		0,0000	6,50	
β ₃ =0,065		0,0000	16,93	
Д _{ХЛОРА2} =α ₄ ×ПМО _{РЧВ} +β ₄ ×Сl _{ОТС} (1.7)	91,4			566,5
α ₄ =0,604		0,0000	10,16	
β ₄ =0,709		0,0026	3,08	

Примечания. 1. Д_{ХЛОРА} – суммарная доза хлора, мг/дм³; Д_{ХЛОРА1}, Д_{ХЛОРА2} – первичная и вторичная доза хлора соответственно, мг/дм³; ПМО_{РЕКА}, ПМО_{РЧВ} – перманганатная окисляемость воды р. Уфы и питьевой воды соответственно, мг О₂/дм³; Т_{РЧВ} – температура питьевой воды, °С; рН_{РЕКА}, рН_{РЧВ} – значение рН воды р. Уфы и питьевой воды соответственно, Сl_{ОТС} – остаточный свободный хлор, мг/дм³. Здесь и далее R² – коэффициент детерминации, %; p - уровень значимости нулевой гипотезы; t – критерий Стьюдента; F - критерий Фишера.

2. Диапазоны изменения показателей качества вводы для поверхностного водозабора СВ: Д_{ХЛОРА}=0,79...4,11 мг/дм³; Д_{ХЛОРА1}=0,20...1,95 мг/дм³; Д_{ХЛОРА2}=0,35...2,4 мг/дм³; ПМО_{РЕКА}=1...6,6 мг О₂/дм³; ПМО_{РЧВ}=0,5...2,8 мг О₂/дм³; Т_{РЧВ}=1...19, °С; рН_{РЕКА}=6,85...8,30; рН_{РЧВ}=6,5...8,0.

3. Диапазоны изменения показателей качества воды для инфильтрационных водозаборов ИВ, ЮВ: Д_{ХЛОРА}=0,34...0,93 мг/дм³; ПМО_{РЧВ}=0,4...1,6 мг О₂/дм³; Т_{РЧВ}=2...16, °С; рН_{РЧВ}=7,0...8,1.

В качестве зависимых показателей приняты временные ряды концентрации ТГМ(Сl) в питьевой воде исследуемых водозаборов. В качестве независимых показателей приняты соответствующие временные ряды окисляемости, температуры, рН, дозы хлора и остаточного хлора на инфильтрационных водозаборах. Технология подготовки питьевой на СВ предполагает двойное хлорирование, поэтому оценено влияние первичной и вторичной доз хлора на процесс образования ТГМ. В связи с чем доза хлора представлена в виде двух временных рядов.

На СВ технологически режим хлорирования назначается в зависимости от показателей качества воды. Первичная доза назначается по остаточному свободному хлору, концентрация которого контролируется перед блоком фильтрования и поддерживается на уровне 0,1 мг/дм³. Вторичная доза хлора назначается по остаточному свободному хлору, концентрация которого поддерживается на уровне 0,3-0,5 мг/дм³ на выходе из резервуаров чистой воды. Необходимо отметить, что определяющим параметром процесса хлорирования является остаточное содержание активного хлора, которое поддерживается постоянным, то есть дозу хлора в

этом случае можно считать интегральным показателем, который учитывает изменение окисляемости, рН и температуры воды. Поэтому процесс образования ТГМ рассмотрен как процесс, зависящий только от дозы хлора. Для установления связи между показателями качества воды и дозой хлора составлены уравнения регрессии, где доза хлора принята как независимый показатель.

Для исключения влияния случайности уравнения регрессии построены с использованием детерминированных компонент временных рядов (табл. 9). Результаты свидетельствуют (табл. 9), что исключение случайной компоненты увеличивается коэффициент детерминации.

Таблица 9

Уравнения регрессии для детерминированных компонент
временных рядов ТГМ(Cl)

Уравнения, значения коэффициентов	Статистические критерии			
	R ²	p	t	F
ИБ				
ТГМ(Cl)=K ₅ ×dt _t (D _{ХЛОРА}) (1.8)	98,5			708,9
K ₅ =α ₅ × dt _t (ПМО _{РЧВ}) α ₅ =19,11 (1.9)	97,5	0,000	22,92	525,2
ЮВ				
ТГМ(Cl)=K ₆ × dt _t (D _{ХЛОРА}) (1.10)	97,9			508,0
K ₆ =α ₆ × dt _t (ПМО _{РЧВ}) α ₆ =9,61 (1.11)	98,4	0,0000	26,24	688,6
СВ				
ТГМ(Cl)=K ₇ ×dt _t (D _{ХЛОРА1}), K ₇ =30,86 (1.12)	96,7	0,0000	17,93	321,5
D _{ХЛОРА1} =α ₇ × dt _t (ПМО _{РЕКА})+ dt _t (β ₇ ×T _{РЕКА}) (1.13)	97,2			178,5
α ₇ =0,089		0,0000	3,41	
β ₇ =0,064		0,0000	8,39	

Необходимо отметить, что при построении уравнений регрессии по детерминированным компонентам временных рядов, полученных с использованием в качестве тренда среднесезонного значения, из модели (1.12) исключена вторичная доза хлора, так как коэффициент при этом показателе статистически не значим. Это можно объяснить тем, что сезонные изменения концентрации ТГМ(Cl) обусловлены в основном первичной дозой хлора, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции между ТГМ(Cl) и первичной дозой хлора. Временной ряд вторичной дозы хлора плохо коррелирует с временным рядом ТГМ(Cl), и поэтому она исключена из уравнения (1.12).

Для исключения фактора сезонности целесообразно рассмотреть помесячно период с 1994 по 2003 год. На основании проведенных расчетов установлено, что вторичная доза хлора также оказывает влияние на образование ТГМ в отдельные месяцы.

Для улучшения точности прогноза выполнена сезонная декомпозиция периода с 1999 по 2002 годы, характеризующегося повышенными дозами хлора. Выбор этого периода обусловлен тем, что дозы хлора, применяемые в рассматриваемый период, соответствуют дозам хлора, применяемым в 2003 году на СВ. На основании проведенных расчетов получены уравнения регрессии с использованием детерминированных компонент для периода с повышенными дозами хлора (табл. 10).

Таблица 10

Уравнения регрессии для детерминированных компонент временных рядов
ТГМ(Cl) для СВ в период повышенных доз хлора

Уравнения, значения коэффициентов	Статистические критерии			
	R^2	p	t	F
СВ				
$TGM(Cl) = K_8 \times dt_t(D_{XЛОРА1}) + K_9 \times dt_t(D_{XЛОРА2})$ (1.14) $K_8 = 33,67$ $K_9 = 6,36$	97,68	0,0000 0,0003	12,73 4,09	715,5
$dt_t(D_{XЛОРА1}) = \alpha_8 \times dt_t(ПМО_{РЕКА}) + \beta_8 \times dt_t(T_{РЕКА})$ (1.15) $\alpha_8 = 0,078$ $\beta_8 = 0,063$	96,7	0,0000 0,0000	5,7 14,3	498,8
$dt_t(D_{XЛОРА2}) = \alpha_9 \times dt_t(ПМО_{РЧВ})$ (1.16) $\alpha_9 = 0,88$	96,7	0,0000	44,9	2014

На основании полученных уравнений регрессии рассчитаны прогнозные значения концентрации ТГМ(Cl) на 2003 год (рис. 9).

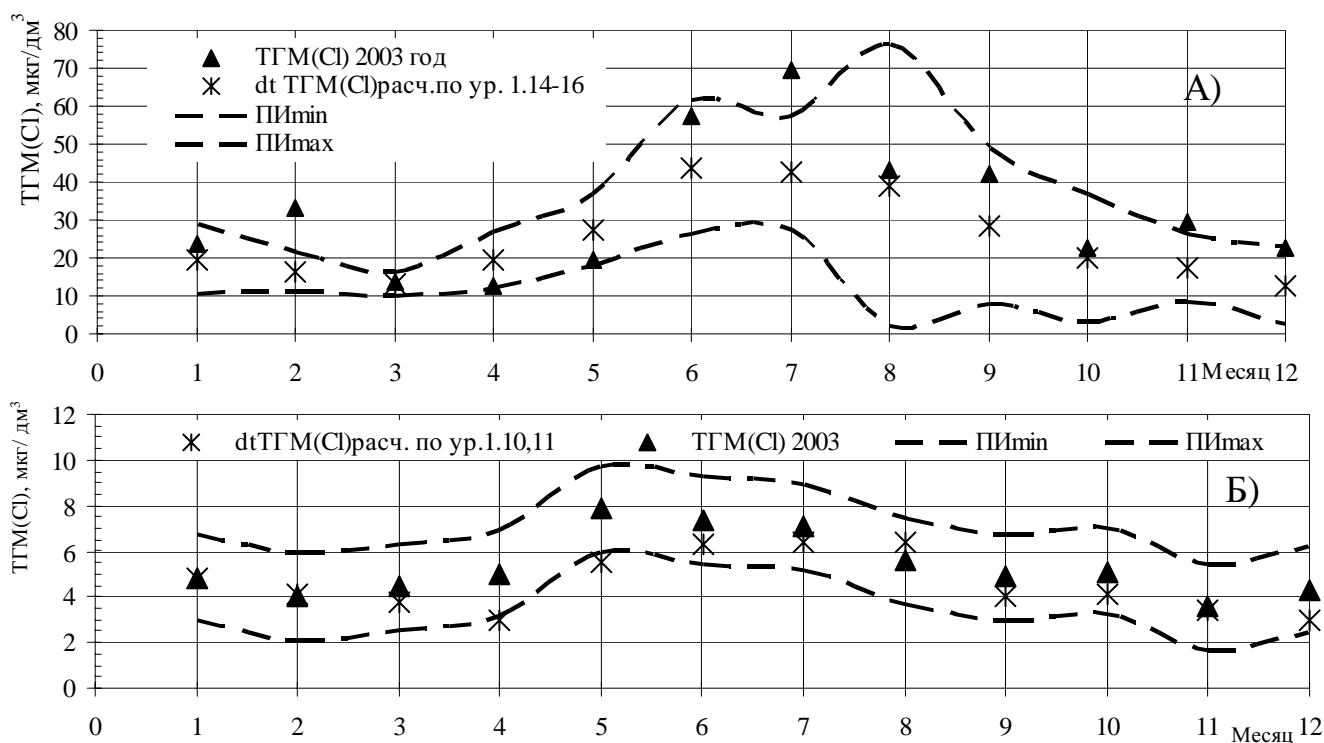


Рис. 9. Прогноз концентрации ТГМ(Cl) на 2003 год на СВ(а), ЮВ(б)

В связи с тем, что ошибка прогноза концентрации ТГМ(Cl), рассчитанная по уравнениям (1.12), (1.13) на ИВ значительно выше, чем для других водозаборов, то для повышения тонности прогноза выполнена сезонная декомпозиция периода с 2000 по 2002 годы, характеризующегося повышенными дозами хлора. Выбор этого периода обусловлен тем, что дозы хлора, применяемые в рассматриваемый период, соответствуют дозам хлора, применяемым в 2003 году на ИВ.

На основании проведенных расчетов, получены уравнения регрессии с использованием детерминированных компонент для периода с повышенными дозами хлора для ИВ (табл. 11).

Таблица 11

Уравнения регрессии для детерминированных компонент временных рядов ТГМ(Cl) для ИВ в период с повышенными дозами хлора

Уравнения, значения коэффициентов	Статистические критерии			
	R ²	p	t	F
ИВ				
ТГМ(Cl)=K ₁₀ ×dt _t (Д _{ХЛОРА}) (1.17)	97,0			357,5
K ₁₀ =α ₁₀ × dt _t (ПМО _{РЧВ}) α ₁₀ =30,91 (1.18)	96,7	0,000	18,02	324,6

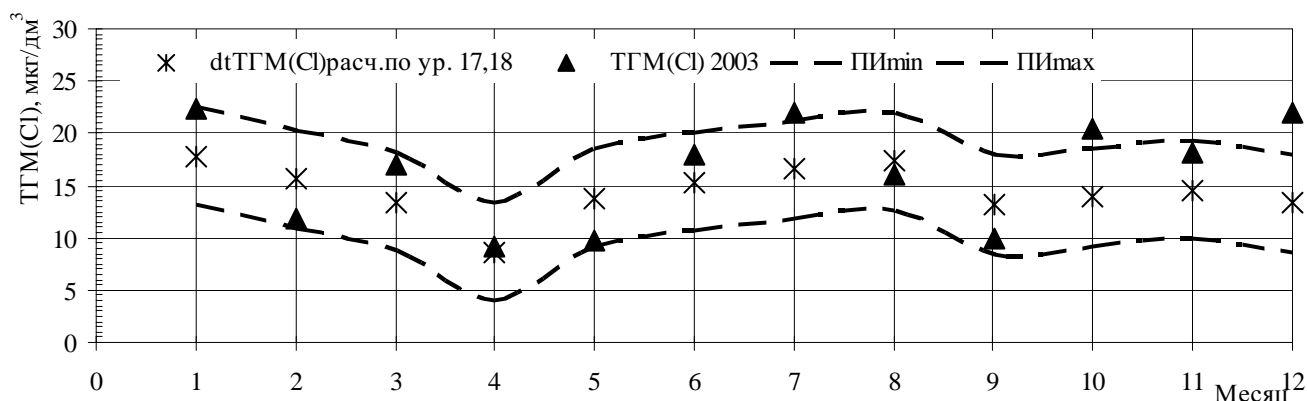


Рис. 10. Прогноз концентрации ТГМ(Cl) на ИВ

(для периода с повышенными концентрациями ТГМ(Cl))

Оценка ошибки прогноза проведена с использованием метода анализа временных рядов по формуле:

$$\Delta = \frac{x_t - d_t}{d_t} \times 100\% . \quad (6)$$

Формула (6) для оценки ошибки прогноза концентрации ТГМ(Cl) примет вид:

$$\Delta = \frac{(\text{ТГМ(Cl)}_{2003} \pm dt(\text{ТГМ(Cl)})_{\text{РАСЧ}})}{dt(\text{ТГМ(Cl)}_{2003})} \times 100\% . \quad (7)$$

Для оценки влияния случайной компоненты на точность прогнозирования концентрации ТГМ(Cl) на различных водозаборах рассчитан прогнозный интервал (ПИ), полученный как сумма и разность детерминированной компоненты и случайной компоненты:

$$\text{ПИ} = d_t \pm \varepsilon_t . \quad (8)$$

С учетом того, что в качестве ε_t принято СКО временного ряда ТГМ(Cl), формула (8) примет вид:

$$\text{ПИ} = d_t \pm \text{СКО} . \quad (9)$$

Отклонение от прогнозного интервала оценено по формуле:

$$\Delta_E = \frac{(\text{ТГМ(Cl)}_{2003} + \text{ПИ})}{dt(\text{ТГМ(Cl)}_{2003})} \times 100\% , \quad (10)$$

где ПИ – крайнее значение прогнозного интервала концентрации ТГМ(Сl), мкг/дм³.

Таблица 12

Точность прогноза для СВ с учетом случайной компоненты

Месяц	Значения ТГМ(Сl) за 2003 год, мкг Сl/дм ³	Расчетные значения dt _t ТГМ(Сl), мкг Сl/дм ³	Ошибка прогноза Δ, %	СКО	Прогнозный интервал значений ТГМ(Сl), мкг Сl/дм ³	Отклонение Δ _Е от прогнозного интервала истинных значений ТГМ(Сl), %
январь	23,67	19,66	20,40	9,27	10,39 - 28,93	в интервале
февраль	13,38	16,52	19,01	5,33	11,19 - 21,85	в интервале
март	13,46	13,25	1,58	3,29	9,96 - 16,54	в интервале
апрель	12,63	19,52	35,30	7,32	12,2 - 26,84	в интервале
май	19,55	27,3	28,39	9,53	17,77 - 36,83	в интервале
июнь	57,17	43,93	30,14	17,66	26,27 - 61,59	в интервале
июль	69,36	42,43	63,47	15,15	27,28 - 57,58	20,0
август	43,39	39,01	11,23	37,06	1,95 - 76,07	в интервале
сентябрь	42,12	28,39	48,36	20,47	7,92 - 48,86	в интервале
октябрь	22,67	20,09	12,84	16,94	3,15 - 37,03	в интервале
ноябрь	29,63	17,34	70,88	9,12	8,22 - 26,46	12,0
декабрь	22,75	12,75	78,43	10,27	2,48 - 23,02	в интервале
среднее			35,00			

Таблица 13

Точность прогноза для ЮВ с учетом случайной компоненты

Месяц	Значения ТГМ(Сl) за 2003 год, мкг Сl/дм ³	Расчетные значения dt _t ТГМ(Сl), мкг Сl/дм ³	Ошибка прогноза Δ, %	СКО	Прогнозный интервал значений ТГМ(Сl), мкг Сl/дм ³	Отклонение Δ _Е от прогнозного интервала истинных значений ТГМ(Сl), %
январь	4,85	4,84	0,21	1,9	2,94 - 6,74	в интервале
февраль	4,03	4,08	1,23	1,9	2,18 - 5,98	в интервале
март	4,44	3,75	18,40	1,9	1,85 - 5,65	в интервале
апрель	5,02	3,00	67,33	1,9	1,10 - 4,90	в интервале
май	7,85	5,51	42,47	1,9	3,61 - 7,41	6,0
июнь	7,36	6,32	16,46	1,9	4,42 - 8,22	в интервале
июль	7,07	6,41	10,30	1,9	4,51 - 8,31	в интервале
август	5,59	6,42	12,93	1,9	4,52 - 8,32	в интервале
сентябрь	4,86	4,01	21,20	1,9	2,11 - 5,91	в интервале
октябрь	5,11	4,15	23,13	1,9	2,25 - 6,05	в интервале
ноябрь	3,57	3,45	3,48	1,9	1,55 - 5,35	в интервале
декабрь	4,33	2,96	46,28	1,9	1,06 - 4,86	в интервале
среднее			21,95			

На основании проведенных расчетов установлено, что ошибка прогноза концентрации ТГМ(Сl) в питьевой воде на различных водозаборах в среднем составляет от 22 до 35%. Погрешность методик измерения концентрации веществ,

включенных в группу ТГМ, в зависимости от вида методики измерения, концентрации и типа детектируемого вещества, составляет в среднем 22-50%.

Таким образом, ошибка прогноза соответствует погрешности используемых методик измерения.

Таблица 14

Точность прогноза для ИВ с учетом случайной компоненты
для периода с повышенными концентрациями ТГМ(Сl)

Месяц	Значения ТГМ(Сl) за 2003 год, мкг Сl/дм ³	Расчетные значения dt _t ТГМ(Сl), мкг Сl/дм ³	Ошибка прогноза Δ, %	СКО	Прогнозный интервал значений ТГМ(Сl), мкг Сl/дм ³	Отклонение Δ _Е от прогнозного интервала истинных значений ТГМ(Сl), %
январь	22,39	17,80	25,79	4,7	13,10 - 22,50	интервал
февраль	11,84	15,58	24,01	4,7	10,88 - 20,28	интервал
март	16,92	13,41	26,17	4,7	8,71 - 18,11	интервал
апрель	9,15	8,65	5,78	4,7	3,95 - 13,35	интервал
май	9,70	13,85	29,96	4,7	9,15 - 18,55	интервал
июнь	17,98	15,33	17,29	4,7	10,63 - 20,03	интервал
июль	22,00	16,57	32,77	4,7	11,87 - 21,27	интервал
август	16,02	17,31	7,45	4,7	12,61 - 22,01	интервал
сентябрь	9,91	13,20	24,92	4,7	8,50 - 17,90	интервал
октябрь	20,50	13,91	47,38	4,7	9,21 - 18,61	10,18
ноябрь	18,09	14,59	23,99	4,7	9,89 - 19,29	интервал
декабрь	21,89	13,35	63,97	4,7	8,65 - 18,05	21,25
среднее			27,46			

Результаты проведенных исследований позволяют предложить рекомендации по снижению концентрации ТГМ в питьевой воде.

В настоящее время качество воды, получаемой на водозаборах МУП «Уфаводоканал», отвечает требованиям нормативных документов в отношении ТГМ. Однако с предполагаемым вступлением Российской Федерации во Всемирную торговую организацию Министерством здравоохранения готовятся к пересмотру нормативные документы с учетом гармонизации требований к качеству питьевой воды в соответствии с рекомендациями Европейского союза и Всемирной организации здравоохранения. В связи с чем нормативы на содержание ТГМ в питьевой воде будут изменены. К 2008 г. планируется ввод норм, соответствующих рекомендациям ВОЗ (суммарное содержание ТГМ не должно превышать 100 мкг/дм³). Норматив ВОЗ в пересчете на ТГМ(Сl) с учетом данных, приведенных в табл. 15, и формулы (2) составит для ИВ и ЮВ:

$$\frac{100 \times 8,75\%}{210,5} \cdot 35,5 \cdot 1 + \frac{100 \times 20,95\%}{165} \cdot 35,5 \cdot 2 + \frac{100 \times 65,5\%}{119,5} \cdot 35,5 \cdot 3 = 70,4 \text{ мкг Сl/дм}^3.$$

$$\text{Для СВ. } \frac{100 \times 2,0\%}{210,5} \cdot 35,5 \cdot 1 + \frac{100 \times 11,2\%}{165} \cdot 35,5 \cdot 2 + \frac{100 \times 84,3\%}{119,5} \cdot 35,5 \cdot 3 = 79,9 \text{ мкг Сl/дм}^3.$$

Таким образом, содержание ТГМ(Cl) в питьевой воде ИВ и ЮВ (по средним значениям детерминированных компонент табл. 5) в 6-13 раз ниже норматива ВОЗ. Дальнейшее повышение барьерной роли инфильтрационных водозаборов без увеличения дозы хлора возможно с применением известных методов. Например, применение УФ-обеззараживания совместно с хлорированием. Это позволит снизить дозу хлора и тем самым добиться снижения концентрации ТГМ в питьевой воде. Снижения количества ТГМ также можно добиться с применением методов, направленных на уменьшение содержания предшественников образования галогенорганических соединений, например, использование мембранной технологии или ее сочетания с сорбционными методами обработки.

Таблица 15

Соотношения между соединениями, включенными в группу ТГМ, на водозаборах различного типа

Соединение	Содержание, %		
	Инфильтрационные водозаборы		Поверхностный водозабор
	ИВ	ЮВ	
Хлороформ	63,3	67,7	84,3
Бромдихлорметан	22,6	19,3	11,2
Дибромхлорметан	9,9	7,6	2,0
Бромоформ	4,3	5,4	2,5

Среднее содержание ТГМ(Cl) в питьевой воде СВ (по средним значениям детерминированных компонент табл. 5) ниже норматива ВОЗ в 2,85-4 раза. Однако в отдельные периоды (например, июль-август) возникает возможность существенного повышения концентрации ТГМ, что определяет необходимость повышения барьерной роли сооружений водоподготовки.

Для Северного поверхностного ковшового водопровода в первую очередь необходимо снижать концентрацию ТГМ в питьевой воде в период с июня по октябрь, так как именно в этот период образуется 67,5% от общего количества, образующегося за весь год. Для достижения этого необходимо:

- 1) повысить интенсивность извлечения органических соединений, предшественников образования ТГМ на стадиях, предшествующих вторичному хлорированию;
- 2) использование УФ-обеззараживания в сочетании с периодическим первичным хлорированием, что позволит минимизировать первичную дозу хлора в период паводка, так как она главным образом влияет на процесс образования ТГМ в этот период;
- 3) использование порошкообразного активированного угля (ПАУ) и ультрафильтрации для интенсификации процессов удаления предшественников образования ТГМ.

Для выявления дополнительных закономерностей и факторов в образовании ТГМ для периода июнь-октябрь рекомендуется увеличить частоту проведе-

ния анализов до 1 раза в декаду, что позволит уточнить зависимость образования ТГМ и выявить факторы, обуславливающие этот процесс, повысить точность прогнозирования. Таким образом, снижение количества образующихся ТГМ в указанный период приведет к общему снижению ТГМ в питьевой воде СВ.

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенного мониторинга состояния источника питьевого водоснабжения с помощью метода нечетких множеств установлено:

- вода р. Уфы в зимне-весенний период является более загрязненной относительно летне-осеннего периода по органическим загрязнителям I и II классов опасности;
- состав органических загрязнителей по контролируемым показателям воды р. Уфы принципиально не меняется в летне-осенний и зимне-весенний периоды;
- фоновая суммарная концентрации ТГМ в воде р. Уфа не превышает $0,3 \text{ мкг/дм}^3$ и не оказывает существенного влияния на качество питьевой воды.

2. Впервые для мониторинга состояния питьевой воды использован метод анализа временных рядов, с помощью которого из временных рядов ТГМ(Cl) и ТГМ(Br) выделены тренд-циклическая, сезонная и случайная составляющие. Выявлено:

- 1) Тренд временного ряда ТГМ(Cl) на поверхностном водозаборе выше в среднем 1,8-3,5 раза, чем на инфильтрационных. Наибольший вклад в изменчивость временного ряда ТГМ(Cl), вносит сезонная составляющая – 44,1% при высоких значениях коэффициента сезонности – 1,8. Инфильтрационные водозаборы характеризуются сглаженным образованием ТГМ(Cl), вклад сезонной составляющей не превышает для ЮВ – 23%, при значении коэффициента сезонности – 0,8; для ИВ – не более 3,7% при значении коэффициента сезонности 0,4.
- 2) Тренды временного ряда ТГМ(Br) практически не отличаются для всех водозаборов. Сезонность в образовании бромсодержащих ТГМ проявляется только на поверхностном водозаборе в июле и мае. Случайная составляющая доминирует в изменении временного ряда ТГМ(Br) на всех водозаборах. Вклад случайной компоненты в зависимости от водозабора составляет 58,6-74,1%.

3. Мониторинг периодов, характеризующихся различными дозами хлора, установлено свидетельствует, что при увеличении дозы хлора увеличивается тренд, снижается значение коэффициента сезонности, увеличивается СКО случайной компоненты.

4. С помощью мониторинга состояния питьевой воды инфильтрационных водозаборов установлено, что вода ЮВ и ИВ в отношении образования ТГМ(Cl) мало отличается, о чем свидетельствует подобие трендов, сезонных индексов, качественный и количественный характер компонентного состава

ТГМ(Cl) и ТГМ(Br). Незначительные отличия объясняются разным временем контакта и дозой хлора.

5. На основании мониторинга качества питьевой воды различных водозаборов определено, что отношение хлора к бром, содержащихся в ТГМ, по детерминированной компоненте практически постоянно для всего года и составляет для инфльтрационных водозаборов 2,5, а для поверхностного – 7,1.

6. Сочетанием корреляционно-регрессионного и анализа временных рядов получены математические зависимости и выявлены факторы, главным образом влияющие на процесс образования ТГМ(Cl) со значениями коэффициентов детерминации более 94%. Предложены математические зависимости для прогнозирования концентрации ТГМ(Cl) в питьевой воде различных водозаборов с ошибкой прогнозирования в среднем 22-35%.

7. Установлено, что на инфльтрационных водозаборах достигнут уровень содержания ТГМ, отвечающий рекомендациям ВОЗ, ввод которых планируется к 2008 году. На поверхностном водозаборе снижение концентрации может быть достигнуто в результате:

- снижения окисляемости питьевой воды за счет интенсификации процессов удаления органических соединений коагуляцией (замена сернокислого алюминия на оксихлорид алюминия), отстаиванием (применение тонкопачных модулей, механическое перемешивание) и фильтрованием (использование мелкозернистых фильтрующих материалов);
- снижения первичной дозы хлора, использования УФ-обеззараживания в сочетании с периодическим первичным хлорированием;
- использования ПАУ в период июнь-октябрь для интенсификации процессов удаления предшественников образования ТГМ.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Шаймухаметов Ф.А., Харабрин С.В. Использование мембранных технологий в процессе подготовки питьевой воды//Сборник тезисов докладов научно-технической конференции, посвященной 100-летию Уфимского водопровода. (25-26 июня 2001 г.). – Уфа: Изд-во УГНТУ. – С. 113.

2. Шаймухаметов Ф.А., Харабрин С.В. Использование мембран «Владипор» в различных процессах разделения// Сборник тезисов докладов научно-технической конференции, посвященной 100-летию Уфимского водопровода. (25-26 июня 2001 г.). – Уфа: Изд-во УГНТУ – С. 145.

3. С.В. Харабрин, О.Г. Кантор, Л.И. Кантор, Е.А. Кантор. Оценка сезонных изменений качества воды в водоисточнике// Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10, № 1. – С. 87-89.

4. Харабрин С.В., Кантор О.Г., Кантор Л.И., Кантор Е.А. Выявление органических соединений, наибольшим образом влияющих на загрязненность воды р. Уфы// Проблемы строительного комплекса России: Материалы VII Международной практической научно - технической конференции при VII Международ-

ной специализированной выставке “Строительство, коммунальное хозяйство, энерго-ресурсосбережение-2003”. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003 г. - С. 153.

5. Харабрин С.В., Кантор Л.И., Кантор Е.А. Основные органические загрязнители реки Уфа// Сборник тезисов, посвященных Международному дню воды “Эколого-водохозяйственные проблемы региона Южного Урала”. – Уфа: Изд-во НИИБЖД, 2003. – С. 66.

6. Харабрин А.В., Харабрин С.В., Кантор Л.И., Кантор Е.А., Клявлин М.С. Об изменении мутности, цветности, перманганатной окисляемости и рН воды реки Уфа//Башкирский химический журнал. 2003. – Т. 10. - № 3. – С. 80-81.

7. Харабрин А.В., Харабрин С.В., Кантор Л.И., Кантор Е.А., Клявлин М.С. Сопоставление показателей качества воды реки Уфа по мутности, цветности, окисляемости и рН в створах городских водозаборов//Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10. - № 3. – С. 82-83.

8. Харабрин С.В., Харабрин А.В., Кантор Е.А., Кантор Л.И. Сезонные изменения концентрации тригалогенметанов на водозаборах разного типа//Сборник тезисов II Всероссийской научной INTERNET-конференции. – Уфа: Изд-во «Реактив». 2003 – С.113-114. <http://www.conf.rusoil.net>.

9. Харабрин С.В., Харабрин А.В., Кантор Е.А., Кантор Л.И. Влияние дозы хлора на сезонность образования тригалогенметанов на водозаборах разного типа// II Всероссийская научная INTERNET-конференция: Сборник тезисов. – Уфа: Изд-во «Реактив». 2003. – С.115-116. <http://www.conf.rusoil.net>.

10. Харабрин С.В., Кантор Е.А., Кантор Л.И.. Влияния типа водозабора на сезонные изменения концентрации бромсодержащих тригалогенметанов//Сборник тезисов VIII Международной научно-технической конференции при VIII Международной специализированной выставке «Строительство. Коммунальное хозяйство. Энергосбережение - 2004». - Уфа: Изд-во УГНТУ. - Т. 1. - 2004. - С. 180 - 181.

11. Кантор Л.И., Харабрин С.В. Выявление особенностей изменения концентрации бромсодержащих тригалогенметанов в питьевой воде двух инфильтрационных и поверхностного водозаборов// Вода и экология. – 2004. – № 1. – С. 7-9.

12. Кантор Л.И., Харабрин С.В. Некоторые закономерности образования тригалогенметанов при обеззараживании воды// Водоснабжение и санитарная техника. -2004. - № 4. - Ч.2. – С. 45-47.

13. Харабрин С.В., Кантор Л.И. Особенности образования тригалогенметанов в воде инфильтрационных водозаборов// ЭКВАТЕК-2004: Материалы VI международного конгресса. (1-4 июня 2004 г.). М., 2004 – Ч.1. - С. 522-523.