

На правах рукописи

Вагнер Екатерина Викторовна

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КАЧЕСТВА ПРИ-
РОДНОЙ ВОДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ В
СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ ХЛОРОМ
(на примере питьевой воды г. Уфы)**

03.02.08 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ

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

Москва – 2012

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете и в Муниципальном унитарном предприятии “Уфаводоканал”

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кантор Евгений Абрамович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
кафедры проблем устойчивого развития
РХТУ имени Д.И. Менделеева
Кузнецов Владимир Алексеевич

доктор химических наук, профессор
ОАО НПО «Химавтоматика», НТЦ
«Хроматография»
Яшин Яков Иванович

Ведущая организация: Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Защита состоится «24» мая 2012 г. в 11.00 часов в ауд. 443 на заседании диссертационного совета Д 212.204.14 при РХТУ имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «24 » апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Сметанников Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Водные ресурсы, используемые для питьевых и хозяйственно-бытовых целей, являются значимым фактором риска, оказывающим существенное влияние на уровень здоровья людей. Многочисленными гигиеническими исследованиями выявлена взаимосвязь между количеством онкологических заболеваний и употреблением населением хлорированной воды.

Основными продуктами, образующимися при дезинфекции природной воды хлором (ПДХ), являются тригалогенметаны (ТГМ) и галогенуксусные кислоты (ГУК). По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) оба указанных класса хлорорганических соединений обладают сопоставимыми канцерогенными свойствами, проявляют токсичные, мутагенные эффекты и имеют высокую биопроницаемость. В связи с этим, в странах Евросоюза и США контроль качества питьевой воды, прошедшей дезинфекцию хлорсодержащими агентами, проводят по содержанию четырех ТГМ и шести ГУК, суммарные предельно допустимые концентрации (ПДК) которых составляют 0,08 мг/дм³ и 0,06 мг/дм³ соответственно (нормативы Агентства по охране окружающей среды США - US EPA).

В России контроль за образованием ПДХ осуществляется только по содержанию хлороформа (СанПиН 2.1.4.1074-01). ГУК не включены в перечень приоритетных контролируемых показателей качества воды. Как следствие, отсутствуют эффективные средства контроля содержания ГУК в питьевой воде для организации системного экоаналитического мониторинга, изучения влияния технологических параметров и качества природной воды на формирование ГУК в процессах обеззараживания воды хлорсодержащими агентами. Это является актуальным для минимизации канцерогенного риска, обусловленного воздействием ПДХ и получения питьевой воды надлежащего качества.

Цель работы: мониторинг ГУК в питьевой воде г. Уфы и оценка влияния технологических параметров и качества природной воды на их образование.

Задачи исследования:

- разработать эффективные средства контроля содержания ГУК в воде и оценить уровни их содержания в питьевой воде г. Уфы в зависимости от типа водоисточника;
- оценить влияние сезонной динамики на уровень содержания ГУК в питьевой воде водопроводов разного типа;
- установить взаимосвязь содержания ГУК с технологическими параметрами водоподготовки и качественным составом растворенного органического вещества (РОВ) как предшественника ПДХ;

- выработать рекомендации по оптимизации технологического процесса водоподготовки на основании разработки прогностической модели зависимости содержания ГУК от технологических параметров и качества природной воды;
- оценить уровень канцерогенного риска, обусловленного воздействием ГУК.

Научная новизна:

- впервые получены данные комплексного пятилетнего мониторинга содержания ГУК в питьевой воде г. Уфы; показана высокая значимость фактора образования ГУК для контроля качества питьевой воды и оценки рисков для населения;
- впервые на основании анализа временных рядов подтверждено сходство динамики образования ГУК и ТГМ в составе ПДХ и установлен доминирующий вклад сезонной компоненты;
- впервые показано, что содержание ароматических фрагментов в составе РОВ водоисточника может служить количественным критерием для оценки риска образования ГУК в питьевой воде;
- впервые предложена прогностическая модель зависимости содержания ГУК от технологических параметров и качества воды водоисточника;

Практическая значимость работы: Разработана и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений методика определения содержания ГУК в питьевой воде. Данная методика внедрена в лабораторно-производственный контроль МУП «Уфаводоканал».

Разработанные прогностические модели содержания ГУК в питьевой воде внедрены в практику МУП «Уфаводоканал».

Результаты исследований используются в практике Аналитического центра ЗАО «Роса» (г. Москва).

Апробация работы: Основные положения работы изложены и представлены на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007 г.), на II Международном форуме «Аналитика и Аналитики» (г. Воронеж, 2008 г.), на 15 Форуме Международного Гуминовского общества (Тенериф, Канарские острова, 2010г.), на XIV научно-практическом семинаре «Вопросы аналитического контроля качества вод» (г. Москва, 2010 г.), на VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011», (г. Архангельск, 2011 г.). Отдельные результаты работы отмечены Дипломом III степени Открытого конкурса на соискание премии ГУП «Мосво-

доканалНИИпроект» молодым ученым и инженерам в области водоснабжения и водоотведения (г. Москва, 2009г.)

Публикации: По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 3 статьи в изданиях из перечня российских рецензируемых научных журналов, публикующих результаты диссертаций на соискание ученой степени.

Структура и объем диссертации: Работа состоит из введения, трех глав и выводов; изложена на 156 страницах текста, включая 29 иллюстраций, 25 таблиц, 4 приложений. Библиографический список содержит 129 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность исследований по совершенствованию системы контроля и мониторинга ГУК и ТГМ, образующихся при обеззараживании воды хлором, и органических соединений природного происхождения, как предшественников их образования. Сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава. Представлен обзор литературы, посвященный вопросам обеспечения населения качественной питьевой водой, применения различных технологий водоподготовки в зависимости от типа водоисточника, разного рода обеззараживающих реагентов, влияния структуры и состава растворенного органического вещества на качество питьевой воды.

Вторая глава. Описаны экспериментальные аналитические и статистические методы, используемые в работе. Для осуществления мониторинга ПДХ, определения интегральных показателей качества воды, а также статистической обработки полученных данных использованы ГОСТы, методики, применяемые в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, приведенные в литературе рекомендации и разработки.

Третья глава. Представлены результаты и их обсуждение.

Характеристика объектов исследований

Объектами исследований являются питьевая и природная вода водопроводов разного типа г. Уфы: поверхностного (ПВ) и инфильтрационного (ИВ).

Подготовка воды на ПВ ведется по двухступенчатой схеме: в отстойниках и на скорых фильтрах. Для реагентной обработки воды применяется сернокислый алюминий и полиакриламид. Скорые фильтры загружены высокоэффективным фильтрующим материалом – горелой породой. Обеззараживание воды осуществляется УФ-излучением и жидким хлором для поддержания бактерицидного эффекта в распределительных сетях города.

На ИВ эксплуатируются скважины, вода которых проходит только стадию обеззараживания жидким хлором.

Для исследований отбирались пробы: вода реки Уфы (I), вода общего фильтрата ПВ (II), питьевая вода ПВ (III); вода скважин ИВ (IV), питьевая вода ИВ (V), (рис. 1).

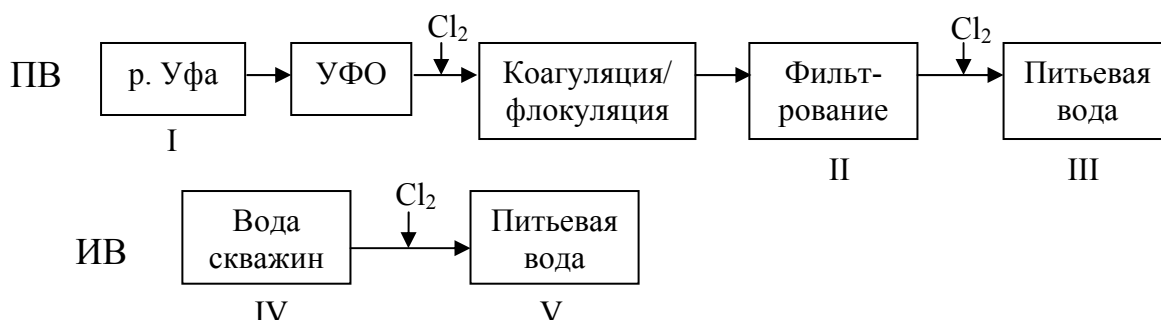


Рис. 1. Схема технологических этапов водоподготовки на ПВ и ИВ и точки отбора проб воды

ВОЗ определяет ключевые критерии для оценки систем водоснабжения: способность системы обеспечить должное качество питьевой воды, параметры эксплуатационного мониторинга и планы управления технологическими процессами. Задачей оперативного эксплуатационного мониторинга является достижение более эффективного управления системой в условиях нормальной эксплуатации и аварийной ситуации. Одними из общепринятых показателей оперативного управления технологическими процессами водоподготовки являются цветность (Ц), перманганатная окисляемость (ПО), содержание растворенного органического углерода (РОУ), показатель оптического поглощения света ароматическими фрагментами в составе РОВ при 254 нм (A), доза хлора ($D_{\text{ХЛ}}$) и др. Использование данных параметров позволило нам оценить качество воды на этапах водоподготовки и эффективность технологических процессов очистки (табл. 1).

Наибольшие значения РОВ и A наблюдаются для необработанной речной воды (I). РОВ оценивали по показателю РОУ, определяемого фотометрическим методом на проточном анализаторе. По мере проведения этапов водоподготовки – коагуляции / флокуляции / фильтрования (II) в воде снижаются значения данных показателей, что свидетельствует о повышении качества воды.

Снижение значений РОУ и A объясняется удалением высокомолекулярного органического вещества природного происхождения, в том числе его алифатической и ароматической части. После проведения стадии обеззараживания воды молекулярным хлором (III) концентрация РОВ практически не изменяется, в то время как значения A продолжают уменьшаться в среднем в 1,6 раза. Этот факт указывает на большую подверженность окислительной деструкции в процессе обеззараживания воды соединений, содержащих ароматический углерод, по сравнению с соединениями алифатического ряда. Аналогичная зависимость по-

лучена для воды скважин и питьевой воды ИВ (IV, V): значения А снижаются в среднем в 1,3 раза в воде после обеззараживания хлором. Наибольший эффект удаления РОВ в процессе водоподготовки наблюдается в весенний период.

Таблица 1. Сезонная динамика интегральных показателей качества воды на этапах водоподготовки ПВ и ИВ

Показатель	Точка отбора	Осень 2008 г.	Зима 2009 г.	Весна 2009 г.	Весна 2010 г.	Лето 2010 г.	Осень 2010 г.	Зима 2011 г.
ПВ								
РОУ, мг/дм ³	I	4,2	5,9	3,2	6,4	3,3	1,4	1,4
	II	2,5	2,4	1,8	2,4	2,9	1,4	1,4
	III	2,7	2,0	1,8	2,2	3,0	1,4	1,4
Ц, град	I	18	11	37	57	18	6	6
	II	18	8	6	5	8	<5	<5
	III	9	6	<5	<5	<5	<5	<5
ПО, мгО/дм ³	I	2,0	1,9	6,1	7,9	3,3	1,7	1,0
	II	2,6	1,4	1,5	1,6	2,4	1,3	0,8
	III	1,2	1,4	1,3	1,5	2,1	1,1	0,6
А (254 нм)	I	0,062	0,069	0,256	0,338	0,112	0,050	0,028
	II	0,051	0,050	0,039	0,066	0,078	0,033	0,021
	III	0,043	0,041	0,027	0,024	0,059	0,023	0,012
ИВ								
РОУ, мг/дм ³	IV	1,7	1,9	1,2	1,3	2,3	1,0	1,0
	V	1,5	1,7	1,2	1,3	2,3	1,0	1,2
Ц, град	IV	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	V	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
ПО, мгО/дм ³	IV	0,6	0,9	0,8	1,3	1,3	1,5	0,6
	V	0,5	0,8	0,8	0,9	1,1	0,6	0,5
А (254 нм)	IV	0,029	0,033	0,018	0,051	0,049	0,024	0,020
	V	0,023	0,022	0,009	0,029	0,038	0,021	0,015

Таким образом, качество воды водоисточника и технологические процессы водоподготовки оказывают значительное влияние на качество получаемой питьевой воды. Последнее зависит в том числе от количества ПДХ, среди которых ГУК стоят на втором месте после ТГМ.

Определение содержания ГУК в питьевой воде

В процессе обеззараживания воды хлором типично образование девяти ГУК: монохлоруксусной (CH₂ClCOOH), дихлоруксусной (CHCl₂COOH), трихлоруксусной (CCl₃COOH), монобромуксусной (CH₂BrCOOH), дибромуксусной (CHBr₂COOH), трибромуксусной (CBr₃COOH), бромхлоруксусной (CHBrClCOOH), дихлорбромуксусной (CBrCl₂COOH) и дибромхлоруксусной (CBr₂ClCOOH).

Для контроля содержания ГУК в природной и питьевой воде г. Уфы были апробированы газохроматографические методики US EPA (EPA 552, 552.2 и 552.3). Результатом проведенных изысканий явилась разработка методики МП УВК 1.100-2010. Метод основан на извлечении ГУК из пробы воды жидкость–жидкостной экстракцией метил–трет–бутиловым эфиром (МТБЭ), переводе кислот в метиловые эфиры (МЭ) и их последующем количественном определении методом газовой хроматографии с электрозахватным детектированием (ГХ–ЭЗД) (рис. 2).

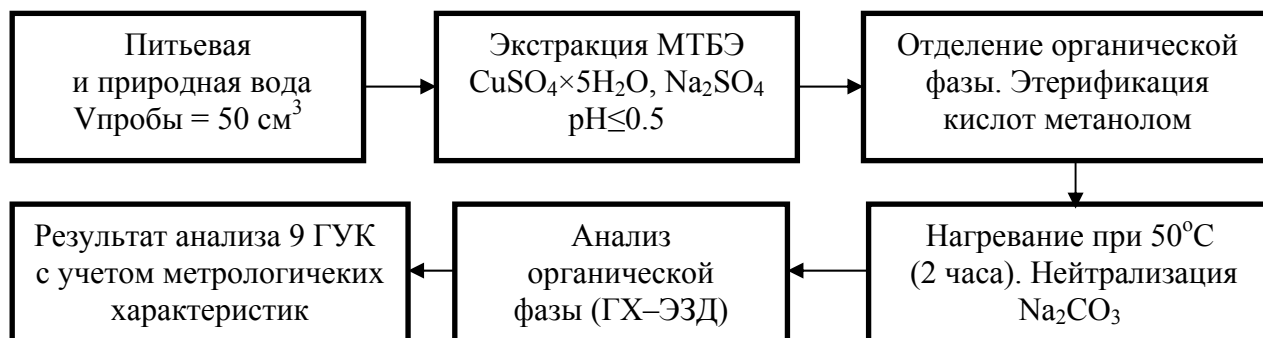


Рис. 2. Этапы определения содержания ГУК в воде (МП УВК 1.100-2010)

Доказано, что наилучшее разделение МЭ ГУК достигается в диапазоне значений констант Мак–Рейнольдса от 406 до 919. В связи с этим при анализе использована колонка со средне–полярной НЖФ DB–17 (полиметилфенилсилоксан с 50 % фенильных радикалов), с константой Мак–Рейнольдса равной 884. В качестве внутреннего стандарта применяли 1,2,3–трихлорпропан.

Экспериментально установлено, что для извлечения ГУК из питьевой воды г. Уфы приемлема однократная микроэкстракция МТБЭ при pH=2, что значительно сокращает время пробоподготовки, количество используемых реактивов и уменьшает вероятность внесения дополнительных загрязняющих примесей. Нижняя граница диапазона измерений методики составляет 0,001 мг/дм³.

Методика разработана с учетом всех требований, предъявляемых к аттестованным методикам измерений в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009 и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений за номером ФР.1.31.2011.09374, что позволило внедрить ее в практику лабораторно-производственного контроля МУП «Уфаводоканал» и использовать для мониторинга ГУК.

Экоаналитический мониторинг ГУК и ТГМ в питьевой воде г.Уфы, полученной из водоисточников разного типа

В Центре аналитического контроля качества воды МУП «Уфаводоканал» с 2006 г. проводится лабораторно-производственный контроль за содержанием

ГУК. Ежемесячно анализируются пробы питьевой воды на стадиях водоподготовки ПВ и ИВ.

Обнаружено, что максимальный вклад из образующихся ГУК в питьевую воду города Уфы вносят трихлоруксусная (ТХУК) и дихлоруксусная (ДХУК) кислоты. Наибольшие суммарные содержания ГУК в воде ПВ приходятся на летне–осенний сезон (рис. 3, 4).

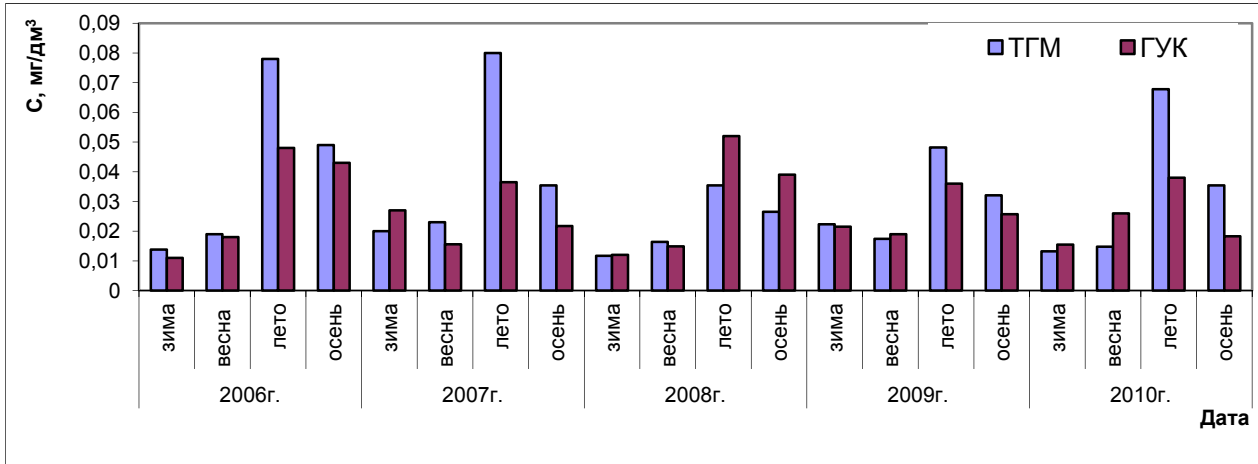


Рис. 3. Суммарное содержание ГУК и ТГМ в питьевой воде ПВ г. Уфы

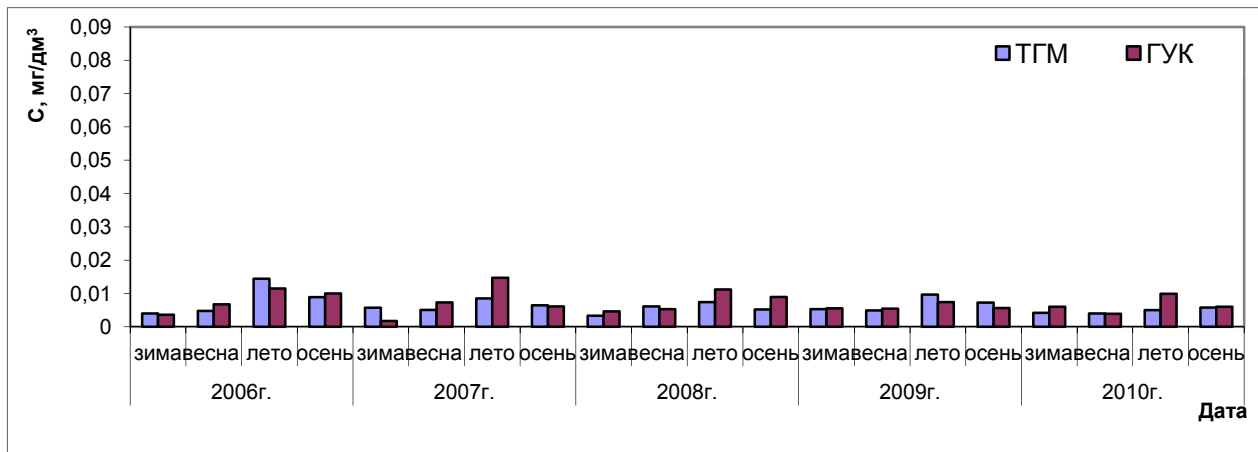


Рис. 4. Суммарное содержание ГУК и ТГМ в питьевой воде ИВ г. Уфы

На основании сравнительного анализа воды двух водопроводов города установлено, что среднегодовое суммарное содержание ГУК и ТГМ в питьевой воде ПВ в 3–4 раза превышает их суммарное содержание в воде из скважин ИВ.

Для количественной оценки вклада сезонности в общую изменчивость уровней содержания ПДХ в питьевой воде использованы методы математической статистики.

Анализ сезонной динамики содержания ГУК в питьевой воде г. Уфы

На основании результатов мониторинга ГУК и ТГМ (2006–2010 гг.) образованы последовательности данных – временные ряды. Метод анализа времен-

ных рядов позволил выявить закономерные (тренд–циклическую, сезонную) и случайные составляющие общей изменчивости временных рядов ГУК и ТГМ.

Временные ряды анализировали по суммарному количеству шести ГУК и трех ТГМ, которое было оценено по содержанию в них хлора (ГУК (Cl) и ТГМ (Cl)). Такой подход позволяет сопоставить общее количество хлора, используемое на хлорирование, с количеством хлора, расходуемым на образование ТГМ и ГУК, и количеством остаточного активного хлора, обеспечивающего пролонгированное обеззараживание воды.

При анализе временных рядов использовали аддитивную модель, в которой временной ряд представлен как сумма тренд–циклической (tr_t), сезонной (s_t) и случайной компоненты (ε_t): $x_t = d_t + \varepsilon_t = (tr_t + s_t) + \varepsilon_t$ (1), где x_t – элементы временного ряда; d_t – детерминированная составляющая; $t = 1, \dots, n$ – порядковые номера элементов временного ряда, соответствующие месяцу.

Тренд–циклическую компоненту рассчитали как простое скользящее среднее по формуле: $\hat{x}_l = \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{1}{2} x_{l-m} + x_{l-m+1} + \dots + x_{l+m-1} + \frac{1}{2} x_{l+m} \right)$, где \hat{x}_l – простое скользящее среднее для $l = m+1, m+2, \dots, n-m$, где $2m$ – интервал сглаживания, составил $2m = 12$ (по числу элементов ряда в году).

Сезонная компонента рассчитана по сезонным индексам как простое среднее: $\hat{s}_i = \frac{1}{\tau + 1} \sum_{j=1}^{\tau+1} (x_{i+j \cdot p} - \hat{x}_{i+j \cdot p})$, где τ определено из формулы общей длины исходного ряда $n = (\tau+2)/p$ (p – период последовательности, равный $2m$).

Случайная компонента определена путем преобразования формулы (1).

Содержание хлора в ГУК и ТГМ в питьевой воде ПВ и ИВ характеризуется сезонной изменчивостью в течение года (рис. 5).

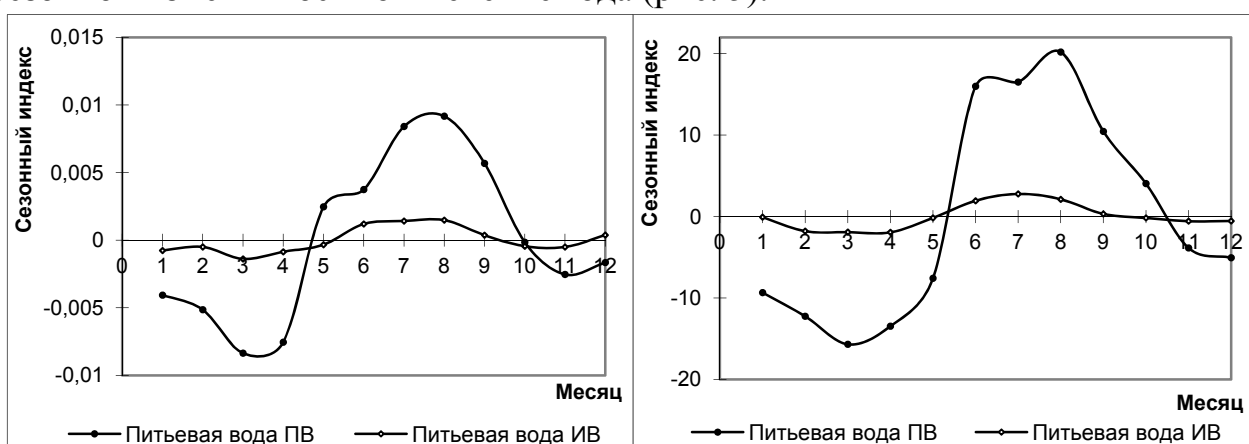


Рис. 5. Сезонные индексы временного ряда ГУК (Cl) (слева) и ТГМ (Cl) в питьевой воде ПВ и ИВ

Вклад каждой компоненты в исходные значения ряда оценен как изменение общей суммы квадратов отклонений элементов ряда от среднего за счет суммы квадратов отклонений вносимых трендом, сезонностью и случайными

$$\text{колебаниями: } \sum_{t=1}^n (x_t - \bar{x})^2 = \sum_{t=1}^n (tr_t - \bar{x})^2 + \frac{n}{p} \sum_{i=1}^p \hat{s}_i^2 + \sum_{t=1}^n \varepsilon_t^2 .$$

Установлено, что сезонная компонента временных рядов вносит наибольший вклад (табл. 2).

Таблица 2. Вклад компонент в изменчивость временных рядов, %

Компонента	$ГУК (Cl)_{ПВ}$	$ТГМ (Cl)_{ПВ}$	$ГУК (Cl)_{ИВ}$	$ТГМ (Cl)_{ИВ}$
Тренд-циклическая	12	15	14	11
Сезонная	67	52	48	42
Случайная	21	33	38	46
Временной ряд	100	100	100	100

Схожая динамика образования $ГУК (Cl)$ и $ТГМ (Cl)$ и уровень их количественного содержания указывают на необходимость определения ГУК в питьевой воде наряду с ТГМ для более надежной оценки безопасности подаваемой воды населению.

Исследование влияния ГУК на дополнительное образование ТГМ при контроле содержания ПДХ в питьевой воде

Одним из факторов, подтверждающих необходимость контроля ГУК при оценке качества питьевой воды является их способность подвергаться галоформному распаду – процессу разложения ГУК в воде с образованием ТГМ при нагревании. Данный процесс возможен при применении газохроматографических методов определения ТГМ в воде, которые широко внедрены в практику аналитических лабораторий, занимающихся контролем качества воды.

Газохроматографические методы включают этап пробоподготовки. Метод анализа равновесного пара (АРП) предусматривает предварительное термостатирование пробы воды при 80° С, в то время как метод продувки и улавливания (Purge and Trap) проводится без термостатирования.

Нами проведены лабораторные исследования на пробах воды, очищенной от органических примесей. Образцы проб содержали добавки смеси 7 ГУК с концентрацией каждой кислоты от 0,007 мг/дм³ до 0,28 мг/дм³. Результаты экспериментов (метод АРП) показали, что как термостатирование пробы воды, содержащей ГУК, так и увеличение концентрации ГУК в воде приводит к дополнительному образованию ТГМ (рис.6).

Аналогичные эксперименты проведены с пробами питьевой воды, изначально содержащей ГУК и ТГМ. Анализ методом Purge and Trap практически

не приводит к изменению содержания суммы ТГМ в воде. Установлено, что дополнительное образование ТГМ в процессе анализа питьевой воды методом АРП составляет в среднем 20% при содержании ГУК на уровне 0,02 мг/дм³.

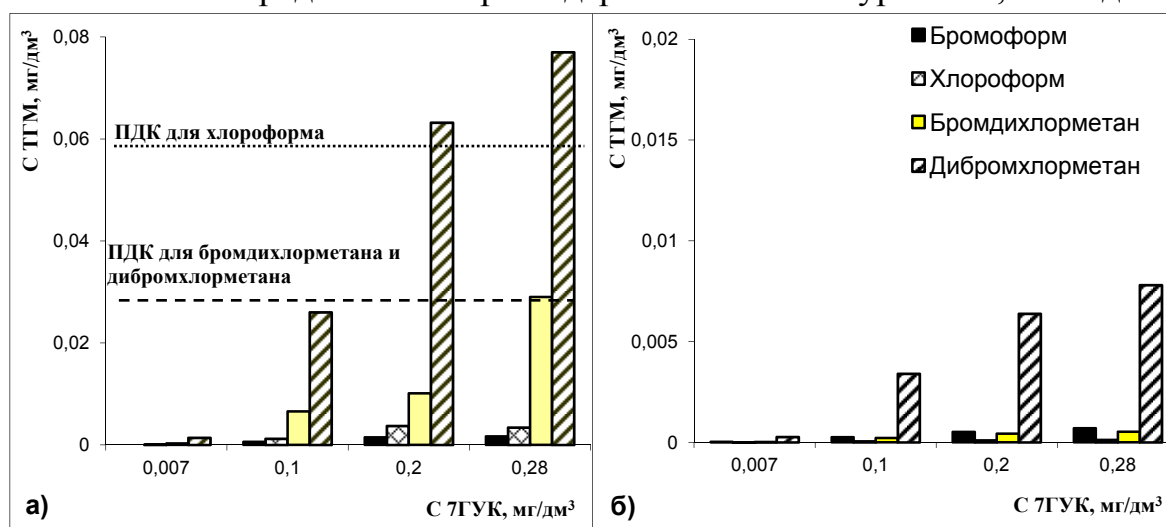


Рис. 6. Образование ТГМ в очищенной воде: а) метод с термостатированием; б) метод без термостатирования

Таким образом, возникает возможность получения некорректных результатов по содержанию ТГМ в питьевой воде за счет перехода части ГУК в ТГМ в процессе анализа. В этой связи при содержаниях ТГМ, близких к ПДК, рекомендуется анализировать пробы методом без термостатирования и определять содержание ГУК в воде.

На основании полученных данных разработаны рекомендации по усовершенствованию лабораторного контроля качества питьевой воды на МУП «Уфаводоканал».

Зависимость образования ГУК от технологических параметров и интегральных показателей качества воды

Для установления количественной взаимосвязи между содержанием ГУК и параметрами, влияющими на их образование, использовали метод корреляционно-регрессионного анализа. В качестве прогнозируемого параметра использовали содержание ГУК, независимыми переменными служили дозы хлора ($D_{ХЛ}$) и интегральные показатели выбраны Ц, ПО, РОУ. В виду двухступенчатого хлорирования воды на ПВ оценено влияние как первичной ($D_{ХЛ1}$), так и вторичной ($D_{ХЛ2}$) доз хлора.

Наиболее тесная взаимосвязь суммарного содержания ГУК наблюдается с показателями $D_{ХЛ1} + D_{ХЛ2}$ и Ц/ПО, для которых ниже приведены уравнения:

$$ГУК_{ПВ} = 0,019 \times D_{ХЛ1} + 0,017 \times D_{ХЛ2} \quad (R = 0,95)$$

$$ГУК_{ПВ} = 0,0039 \times Ц/ПО \quad (R = 0,88)$$

Возможность применения интегрального показателя Ц/ПО в качестве аналога общепринятого параметра SUVA (Specific UV Absorbance – показатель специфического УФ-поглощения при длине волны 254 нм) опубликовано в работах Перминовой И.В. (2010 г.). Этот показатель основан на максимальном поглощении света бензольными кольцами и используется для косвенной оценки содержания ароматического углерода (C_{Ar}) в составе РОВ. Полигидроксиароматические фрагменты РОВ в воде водоисточника являются основными предшественниками ПДХ. Содержание C_{Ar} определяли по предложенному уравнению: $C_{Ar} = 2 \times \text{Ц/ПО} + 14,44$ ($R = 0,94$) (2).

На основании уравнения (2) оценен качественный состав РОВ (содержание ароматических фрагментов) природной и питьевой воды г. Уфы за весь период наблюдений. Количественное содержание C_{Ar} в составе РОВ в абсолютных единицах рассчитано по концентрации РОУ, полученному в результате лабораторных исследований (2006 – 2010 гг.). Содержание C_{Ar} в пробах воды реки Уфы и в питьевой воде ПВ составило от 0,35 до 1,90 мг/дм³ и от 0,20 до 0,72 мг/дм³ соответственно (рис. 7).

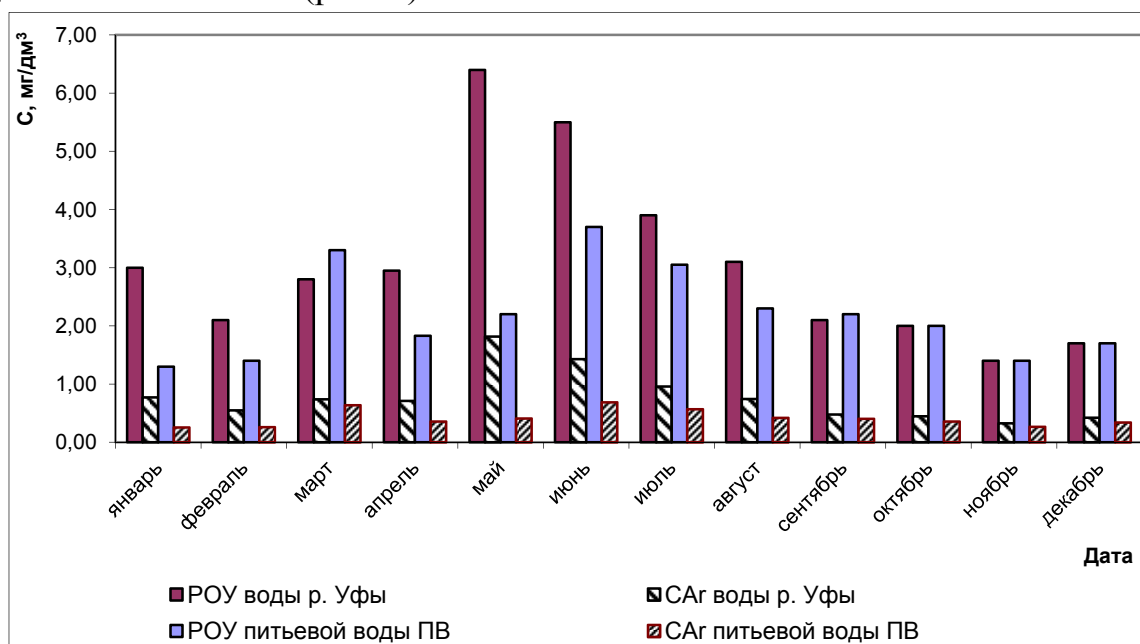


Рис. 7. Средне-многолетнее содержание РОУ и C_{Ar} в природной и питьевой воде ПВ

Минимальные значения C_{Ar} фиксировались для образцов природной воды, отобранных в зимний период, когда наблюдается понижение стока и скорости гумусообразования. Мониторинг C_{Ar} , рассчитанного по интегральному показателю Ц/ПО, актуален для предприятий водоснабжения при оптимизации технологических мероприятий в процессах водоподготовки.

Известно, что технология подготовки питьевой воды с применением коагуляции, флокуляции, осаждения и фильтрования обычно удаляет от 20 до 50%

РОВ. Сооружения подготовки питьевой воды ПВ г. Уфы включают аналогичные стадии очистки. В 2006 – 2010 гг. содержание РОВ в процессе водоподготовки на ПВ снижалось в среднем на 22% (рис. 7), что указывает на эффективность технологических процессов на ПВ даже при достаточно низких значениях РОВ в воде реки Уфы.

Полученные в ходе исследований данные позволили построить корреляционно–регрессионную зависимость суммарной концентрации ГУК в воде от доз хлора и C_{Ag} , входящего в состав РОВ водоисточника:

$$\text{ГУК}_{\text{ПВ}} = 0,019 \times D_{\text{ХЛ1}} + 0,009 \times D_{\text{ХЛ2}} + 0,011 \times C_{\text{Ag}} \quad (R = 0,96)$$

На основании результатов мониторинга показателей качества воды разработаны научно–обоснованные рекомендации по оптимизации технологии водоподготовки на сооружениях МУП «Уфаводоканал», в которых отражены подходы оперативного количественного определения содержания ГУК расчетным методом.

Оценка возможного канцерогенного риска ГУК на здоровье человека в зависимости от качества потребляемой питьевой воды г. Уфы

Для интегральной оценки питьевой воды по показателям химической безвредности использовали метод, основанный на вероятностных оценках развития неблагоприятного эффекта от воздействия ГУК и необходимый для сравнительных оценок величины значений риска. Оценка индивидуального и популяционного канцерогенного риска проведена по беспороговому методу (МР 2.1.4.0032–11). Принятая система расчета индивидуального риска (Risk) токсичных примесей в питьевой воде использует уравнение: $\text{Risk} = \text{SFO} \times \text{LADD}$.

Канцерогенный потенциал (SFO) характеризует степень увеличения вероятности развития рака при воздействии канцерогена. В России SFO установлено только для ДХУК – 0,05 мг/кг×день (Руководство Р 2.1.10.1920–04). Величина LADD (среднесуточная доза загрязнителя объекта окружающей среды) рассчитывается по уравнению:

$$\text{LADD} = (C \times CR \times ED \times EF) / (BW \times AT \times 365), \text{ мг/кг}$$

где C – концентрация вещества в среде обитания, мг/дм³; CR – скорость поступления потребляемой питьевой воды, дм³/сут.; ED – продолжительность воздействия, лет; EF – частота воздействия, сут./год; BW – масса тела человека, кг; AT – период осреднения экспозиции, лет; 365 – число дней в году.

Популяционный канцерогенный риск (PCR), обусловленный воздействием ДХУК, содержащейся в питьевой воде, на здоровье населения г. Уфы рассчитан по уравнению: $\text{PCR} = \text{Risk} \times \text{POP}$, где POP – численность исследуемой

популяции, чел. (табл. 3). Количество человек, потребляющих питьевую воду ПВ, ориентировочно составляет 245500 чел., ИВ – 499600 чел.

Таблица 3. Индивидуальный и популяционный канцерогенный риск воздействия ДХУК и хлороформа на население г. Уфы

Показатель	С _{ПВ} ; С _{ИВ} , мг/дм ³	SFO, мг/кг× день	ПВ			ИВ		
			LADD, мг/кг	Risk	PCR	LADD, мг/кг	Risk	PCR
ДХУК	0,012; 0,0029	0,05	0,00051	$2,6 \times 10^{-5}$	6,4	0,00012	$6,0 \times 10^{-6}$	3,0
Хлороформ	0,027; 0,0049	0,0061	0,0012	$7,1 \times 10^{-6}$	1,7	0,00021	$1,3 \times 10^{-6}$	0,6

где С_{ПВ}; С_{ИВ} – средняя многолетняя концентрация ГУК и хлороформа в питьевой воде ПВ и ИВ (2006 – 2010 гг.).

Таким образом, риск, обусловленный воздействием ДХУК, сопоставим с уровнем риска влияния хлороформа, что свидетельствует о необходимости внесения ГУК в список обязательных контролируемых показателей качества питьевой воды.

ВЫВОДЫ

1. На основании разработанной методики определения содержания ГУК в воде установлено, что суммарное содержание ГУК в питьевой воде г. Уфы на выходе с водопровода поверхностного типа составляет в среднем от 0,020 мг/дм³ до 0,032 мг/дм³, инфильтрационного типа – от 0,0064 мг/дм³ до 0,01 мг/дм³. Величина содержания ГУК сравнима с концентрацией ТГМ, что указывает на необходимость их контроля при оценке качества питьевой воды.
2. Методом анализа временных рядов установлен вклад закономерной и случайной составляющих изменчивости временных рядов $ГУК(Cl)$. Наибольшее значение приходится на сезонную компоненту временного ряда (66% на ПВ и 48% на ИВ).
3. Получены математические зависимости суммарного содержания ГУК в питьевой воде ПВ от технологических параметров на стадиях водоподготовки и качества природной воды: $ГУК_{ПВ} = 0,019 \times D_{ХЛ1} + 0,017 \times D_{ХЛ2}$ ($R = 0,95$); $ГУК_{ПВ} = 0,0039 \times Ц/ПО$ ($R = 0,88$). Их использование позволяет прогнозировать содержание ГУК в питьевой воде, что создает условия для управления технологическими процессами водоочистки.
4. Получено уравнение зависимости суммарного содержания ГУК в питьевой воде ПВ от доз хлора и С_{Аг}, входящего в состав РОВ реки Уфы: $ГУК_{ПВ} = 0,019 \times D_{ХЛ1} + 0,009 \times D_{ХЛ2} + 0,011 \times C_{Аг}$ ($R = 0,96$). На основании данной прогно-

стической модели разработаны научно-обоснованные рекомендации по оптимизации технологии водоподготовки, позволяющие оценивать содержание ГУК в питьевой воде г. Уфы без проведения сложных аналитических измерений.

5. Установлено, что уровни канцерогенного риска, обусловленные воздействием ДХУК ($2,6 \times 10^{-5}$ для воды ПВ и $6,0 \times 10^{-6}$ для воды ИВ) и хлороформа ($7,1 \times 10^{-6}$ для воды ПВ и $1,3 \times 10^{-6}$ для воды ПВ) одного порядка, что свидетельствует о необходимости внесения ГУК в список обязательных контролируемых показателей качества питьевой воды.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Вождяева М.Ю., *Труханова Е.В., Кантор Л.И., Мельницкий И.А. Влияние галогенуксусных кислот на точность определения тригалометанов в воде после хлорирования // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Тезисы докладов, Т. 4. Москва, 23 – 28 сентября 2007 г. С. 106.

2. Филиппова О.Л., Труханова Е.В., Кантор Л.И., Вождяева М.Ю., Мельницкий И.А. К вопросу о методе определения содержания галогенуксусных кислот в питьевой воде // II Международный форум «Аналитика и Аналитики». – Рефераты докладов, Т. 2. Воронеж, 22 – 26 сентября 2008 г. С. 415.

3. Irina V. Perminova, Andrey I. Konstantinov, Ekaterina V. Trukhanova, Margarita Yu. Vozhdaeva, Lev I. Kantor. Spectrofotometric and Size-Exclusion Chromatographic Study of Dissolved Organic Matter and It's Season Dynamics // 15th International Humic Substances Society Meeting. Advances In Natural Organic Matter And Humic Substances Research 2008 – 2010 – Book of Abstracts, Vol. 3. Puerto de la Cruz, Tenerife, Canary Islands, 27 June – 2 July 2010. P. 77.

4. Ekaterina V. Trukhanova, Margarita Yu. Vozhdaeva, Lev I. Kantor, Evgeniy A. Kantor. Basic By-products Formation During Chlorination of Water Containing Humic Substances // 15th International Humic Substances Society Meeting. Advances In Natural Organic Matter And Humic Substances Research 2008 – 2010 – Book of Abstracts, Vol. 3. Puerto de la Cruz, Tenerife, Canary Islands, 27 June – 2 July 2010. P. 67.

5. Труханова Е.В., Вождяева М.Ю. Галогенуксусные кислоты как побочные продукты хлорирования воды. Нормативно – методическое обеспечение // XIV научно – практический семинар «Вопросы аналитического контроля качества вод». – Материалы семинара, Москва, 21 – 24 сентября 2010г.

6. Труханова Е.В., Вождяева М.Ю., Кантор Л.И., Кантор Е.А., Мельницкий И.А. Исследование влияния галогенуксусных кислот на результаты определения тригало-метанов в воде // Экология и промышленность России. Февраль, 2011. С. 41–45.

7. Труханова Е.В., Вожаева М.Ю., Кантор Л.И., Кантор Е.А. О дополнительном образовании тригалометанов из галогенуксусных кислот в питьевой воде // VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА –2011», 26 июня – 2 июля 2011г., Архангельск – 2011. – Тезисы докладов. С. 277.
8. Труханова Е.В., Кантор Л.И., Кантор Е.А. Определение галогенуксусных кислот методом реакционной газовой хроматографии // VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА – 2011», 26 июня – 2 июля 2011г., Архангельск – 2011. – Тезисы докладов. С. 278.
9. Труханова Е.В., Вожаева М.Ю., Кантор Л.И., Мельницкий И.А., Кантор Е.А. Газохроматографические методы определения галогенуксусных кислот в воде // Вода: химия и экология. №8, 2011. С. 72–74.
10. Вагнер Е.В., Константинов А.И., Кантор Л.И., Перминова И.В., Вожаева М.Ю., Мельницкий И.А., Кантор Е.А. Оценка содержания суммарного ароматического углерода в органическом веществе природной и питьевой воде г. Уфы // Экология и промышленность России. Ноябрь, 2011. С. 36–39.

* Автор поменяла фамилию Труханова на Вагнер.

Благодарности:

Автор выражает глубокую признательность к.х.н Вожаевой Маргарите Юрьевне за помощь в обсуждении результатов работы и подготовке диссертации. Автор глубоко благодарен д.х.н., проф. Перминовой Ирине Васильевне за содействие в проведении аналитических работ и обсуждении полученных результатов.