УДК 504.054:54.06

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИГАЛОГЕНМЕТАНОВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

¹Малкова М.А., ¹Кантор Е.А., ^{1,2}Вождаева М.Ю.¹ГОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа,
e-mail: kykyshka2009@mail.ru, evgkantor@mail.ru;²МУП «Уфаводоканал», Уфа, e-mail: vozhdaveva@mail.ru

Подготовка питьевой воды на инфильтрационном водозаборе, как правило, включает в себя этап обеззараживания воды хлорсодержащими агентами. При хлорировании питьевой воды происходит образование тригалогенметанов (ТГМ) – галогенорганических соединений, которые могут оказывать негативное влияние на состояние здоровья человека, обладать отдаленными канцерогенным и мутагенным эффектами. Обнаруженное в ходе проведения исследования подобие в кривых изменения дозы хлора, вводимого в обрабатываемую воду с целью обеспечения бактерицидного действия, и суммарного значения концентраций компонентов ТГМ предполагает возможность существования связи между величинами этих показателей. В результате установлено, что зависимость «доза хлора – концентрация компонентов ТГМ» описывается линейным соотношением как для суммарного значения ТГМ, так и для отдельных его компонентов: хлороформа (ХФ), бромдихлорметана (БДХ), дибромхлорметана (ДБХ) с коэффициентами корреляции, равными 0,79; 0,81; 0,77 соответственно. Полученные значения коэффициентов корреляции по шкале Чеддока свидетельствуют о наличии высокой силы связи между рассматриваемыми показателями. Проведено прогнозирование суммарного содержания ТГМ и его компонентов в питьевой воде в зависимости от дозы введенного хлора с помощью пропорциональных зависимостей. Установлено, что ошибка предлагаемого прогноза составляет 11–30% при точности аналитического определения концентраций компонентов ТГМ, составляющей 26–42%. Таким образом, можно ориентировочно оценить суммарные содержания ТГМ и их компонентов в питьевой воде после хлорирования, используя в расчетах дозу хлора или исходя из концентрации ТГМ и его компонентов с учетом периодов, предшествующих прогнозируемому.

Ключевые слова: тригалогенметаны (ТГМ), прогнозирование концентрации ТГМ, математическое моделирование, корреляционный анализ

THE PREDICTION OF TRIHALOMETHANE'S CONCENTRATION IN DRINKING WATER

¹Malkova M.A., ¹Kantor E.A., ^{1,2}Vozhdaeva M.Yu.¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, e-mail: kykyshka2009@mail.ru, evgkantor@mail.ru;²MUP «Ufavodokanal», Ufa, e-mail: vozhdaveva@mail.ru

Preparation of drinking water for infiltration water intake, as a rule, includes the stage of water disinfection with chlorine-containing agents. When chlorinating drinking water, trihalomethanes (TGM) – halogen organic compounds are formed, which can have a negative impact on human health, have remote carcinogenic and mutagenic effects. The similarity found in the curves of the change in the chlorine dose introduced into the treated water in order to ensure bactericidal action and the total concentration of the components of THM suggests a possible relationship between the values of these parameters. As a result, it was found that the «chlorine dose-concentration of TGM components» dependence is described by a linear relationship for both the total TGM value and for its individual components: chloroform (CHF), bromochloromethane (DBH), dibromochloromethane (DBH) with correlation coefficients equal to 0,79; 0,81; 0,77 respectively. The obtained values of correlation coefficients on the Caddock scale indicate the presence of a high coupling strength between the indicators considered. The total content of TGM and its components in drinking water has been predicted, depending on the dose of chlorine injected using proportional dependencies. It is established that the error of the proposed forecast is 11–30% with an accuracy of analytical determination of the concentrations of the THM components, which is 26–42%. Thus, it is possible to roughly estimate the total contents of TGM and their components in drinking water after chlorination, using the chlorine dose in calculations or based on the concentration of TGM and its components, taking into account the periods preceding the predicted one.

Keywords: trihalomethane (TGM), TGM concentration forecasting, mathematical modeling, correlation analysis

При подготовке питьевой воды зачастую в качестве одного из этапов обработки применяется её обеззараживание хлорсодержащими агентами [1–3]. В зависимости от загрязненности обрабатываемой воды вводится разная доза хлора [4, 5]. Важным условием является присутствие в воде остаточного свободного хлора на уровне 0,5–0,8 мг/дм³, что обеспечивает пролонгированность обеззараживающего действия

хлора в системе трубопроводов, по которым вода подается потребителю [6, 7].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служит инфильтрационный водозабор (ИВ) г. Уфы. Использованы данные аналитического контроля концентраций ТГМ в речной и питьевой воде за период 1995–2013 гг. [5], данные по суточной подаче воды и количе-

ству затраченного хлора за сутки на водозаборе ИВ.

При оценке данных использовались математические методы, позволяющие на основе экспериментальных данных моделировать суммарное содержание и отдельные компоненты ТГМ в питьевой воде.

Результаты исследования и их обсуждение

Характер изменения дозы хлора на ИВ свидетельствует о существенных колебаниях и тенденции роста этого показателя (рис. 1) [8].

Значения коэффициентов корреляции (K_k) между дозой хлора и концентрацией суммы ТГМ составляют 0,06, ХФ – 0,30, БДХ – –0,22 и ДБХ – –0,24. Причиной таких результатов представляется то обстоятельство, что в оба параметра (доза хлора и концентрация ТГМ) значительный вклад вносит случайная составляющая [5]. Так, например, при разложении временного ряда содержания хлороформа в резервуаре чистой воды ИВ методом сезонной декомпозиции выявлено, что случайная компонента составила 62,7% [8]. Результаты ана-

логичной обработки данных по дозе хлора показали, что вклад случайной компоненты составляет 52,7%.

Оценка расчетных концентраций компонентов ТГМ с помощью линейных уравнений зависимости «концентрация ТГМ – доза хлора» выявила среднюю относительную ошибку прогноза на уровне 60% (табл. 1).

Полученные зависимости характеризуются низким значением коэффициента детерминации (R^2 колеблется в пределах 0,011 до 0,101) (рис. 2).

В этой связи представляется целесообразным включить в обработку экспериментально полученных результатов этапы, связанные с усреднением или сглаживанием исходных данных. Наиболее простым математическим способом является вычисление средних значений.

Данные аналитического контроля позволяют рассчитать средние величины содержания ТГМ и их компонентов и доз хлора по месяцам за период 1995–2013 гг. (табл. 2).

Подобие изменения дозы хлора и суммарного значения концентраций ТГМ

Таблица 1

Параметры линейной зависимости вида $C_{\text{ТГМ}} = k \times D_{\text{Cl}} + b$ «концентрация ТГМ – доза хлора»

Компонент	k	b	R^2	Средняя относительная ошибка, %
$\Sigma \text{ТГМ}$	2,67	4,96	0,01	37,1
ХФ	6,13	1,11	0,10	43,3
БДХ	–1,97	2,52	0,05	58,3
ДБХ	–1,50	1,32	0,06	112,7

Рис. 1. Изменение дозы хлора (D_{Cl}) на водозаборе ИВ за период 1995–2013 гг., мг/дм^3 (x – порядковый номер измерения)

(рис. 3) предполагает вероятность существования связи между величинами этих показателей. Действительно, величина K_k свидетельствует о том, что между дозой хлора и суммарной концентрацией ТГМ,

ХФ, БДХ существует высокая сила связи (по шкале Чеддока) [8] ($K_k = 0,79; 0,81; 0,77$ соответственно). И только между дозой хлора и ДБХ связь характеризуется как слабая ($K_k = -0,28$) (табл. 3).

Рис. 2. Зависимости «доза хлора – концентрация ТГМ и их компонентов»

Таблица 2

Средние месячные значения дозы хлора, Σ ТГМ, ХФ, ДБХ, БДХ, БФ на ИВ за 1995–2013 гг.

Номер месяца	Доза хлора, мг/дм ³	Σ ТГМ, мкг/дм ³	ХФ, мкг/дм ³	ДБХ, мкг/дм ³	БДХ, мкг/дм ³	БФ, мкг/дм ³
1	0,49	6,21	3,63	0,82	1,35	0,00
2	0,49	4,57	2,93	0,44	1,14	0,00
3	0,48	4,88	2,74	0,62	1,28	0,00
4	0,50	5,29	3,13	0,46	1,29	0,00
5	0,53	6,60	4,36	0,34	1,52	0,00
6	0,54	7,92	6,18	0,29	1,38	0,00
7	0,57	8,79	6,67	0,33	1,64	0,00
8	0,58	8,43	5,79	0,58	1,90	0,00
9	0,57	6,76	4,49	0,56	1,66	0,00
10	0,54	6,55	4,21	0,54	1,78	0,00
11	0,53	5,19	3,56	0,38	1,20	0,00
12	0,52	5,05	3,60	0,33	1,12	0,00

Рис. 3. Средние значения по месяцам в период 1995–2013 гг. (мкг/дм³):
а) доза хлора б) суммарная концентрация ТГМ

Таблица 3

Параметры линейной зависимости вида $y = k \times D_{Cl} + b$ «средняя месячная концентрация ТГМ – средняя месячная доза хлора»

Компонент	k	b	R ²	Средняя относительная ошибка, %
ΣТГМ	34,28	-11,76	0,64	10,8
ХФ	31,51	-12,37	0,67	11,7
БДХ	5,88	-1,67	0,59	14,0
ДБХ	-1,28	1,15	0,07	28,7

Рис. 4. Зависимости «усредненная доза хлора – усредненная концентрация ТГМ и их компонентов»

При рассмотрении зависимостей усредненных концентраций доз хлора и компонентов ТГМ повышается значение коэффициента детерминации (до 0,67) (рис. 4).

Несмотря на возможность получения сравнительно удовлетворительных прогнозных значений ТГМ в зависимости от дозы хлора следует учитывать тот факт, что отношения отклонения от расчетных значений могут оказаться значительными. Например, отклонение прогнозной концентрации ХФ от расчетной в декабре 2006 г. составило более 150%.

Можно предположить, что точность прогноза можно повысить за счет учета текущей концентрации компонентов ТГМ в период, непосредственно предшествующий прогнозируемому. Таким образом можно учесть, например, климатические изменения, которые в значительной степени влияют на качество воды водоемника. Тогда расчет прогнозных концентраций можно провести по формуле

$$C_{n+1} = \frac{\sum C_{\text{фк}} \times C_n}{\sum C_k},$$

где C_{n+1} – прогнозируемая концентрация ТГМ или компонента ТГМ;

$\sum C_{\text{фк}}$ – суммарное значение фактических концентраций ТГМ или компонента ТГМ за предыдущие k месяцев;

C_n – средняя многолетняя концентрация ТГМ или компонента ТГМ за предыдущий месяц;

$\sum C_k$ – сумма средних месячных значений (1995–2013 гг.) концентраций ТГМ или компонента ТГМ за предыдущие k месяцев.

Нами рассмотрены несколько периодов усреднения, равные 2, 4, 6 и 12 месяцев и проведена оценка относительных ошибок прогноза в каждом случае (табл. 4).

Полученные результаты показывают, что относительные ошибки прогноза для разных периодов усреднения отличаются незначительно (табл. 4).

Расчет K_k между фактической и прогнозируемой концентрацией компонентов ТГМ показал, что значения коэффициентов корреляции для суммы ТГМ и ХФ достигают – 0,52, ДБХ – 0,51 и БДХ – 0,47.

Следует отметить, что усредненная относительная ошибка прогноза составляет от 5,0 до 72,2%. В качестве примера приведены значения фактических и прогнозных концентраций ХФ для 2000 г. (табл. 5).

Таблица 4

Относительные ошибки прогноза с использованием различных периодов усреднения, предшествующих прогнозируемому, %

Компонент ТГМ	Период усреднения, месяц			
	2	4	6	12
ХФ	35,5	33,4	33,4	33,1
ДБХ	76,8	84,5	86,4	92,3
БДХ	47,2	42,6	46,3	53,5

Таблица 5

Значения фактических и прогнозных концентраций ХФ в питьевой воде ИВ за 2000 г. (период 12 месяцев)

Месяц	Фактическая концентрация, мкг/дм ³	Прогнозная концентрация, мкг/дм ³	Относительная ошибка прогноза, %
1	14,25	3,96	72,2
2	13,00	4,71	63,7
3	11,20	5,40	51,8
4	9,32	5,67	39,2
5	14,80	8,81	40,5
6	10,10	9,59	5,0
7	14,20	8,92	37,2
8	19,40	9,86	49,2
9	25,70	8,65	66,3
10	27,00	15,82	41,4
11	19,50	14,08	27,8
12	20,00	17,03	14,9

Таким образом, ориентировочно оценить содержание ТГМ и их компонентов в питьевой воде после хлорирования можно, используя в расчетах дозу хлора или исходя из концентрации ТГМ и его компонентов с учетом периодов, предшествующих прогнозируемому. Такой прогноз можно считать удовлетворительным, если учитывать тот факт, что точность анализа ТГМ и его компонентов составляет 26–42 %, т.е. сравнима с уровнем, достигаемым при прогнозе.

Заключение

Анализ возможности прогнозирования содержания ТГМ и их компонентов проведен с использованием дозы хлора, вводимой в воду для обеззараживания, или непосредственно по концентрации ТГМ и их компонентов, содержащиеся в различные по продолжительности периоды, предшествующие прогнозируемым значениям. Выявлена высокая сила связи между средними месячными значениями дозы хлора и суммарной концентрацией компонентов ТГМ. Относительная ошибка при прогнозировании ТГМ и его компонентов достигает в среднем 53,2 %. С учетом того, что точность аналитического определения ТГМ составляет 26–42 %, прогноз концентрации ТГМ и их компонентов следует считать удовлетворительным.

Список литературы

1. Мифтахова К.Р., Пьянкова О.Г., Рудакова Л.В., Глушанкова И.С. Хлорирование как основной метод обеззараживания питьевой воды // *Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика*. – 2015. – Т. 1. – С. 233–242.
2. Ивлева Г.А., Нечаев И.А., Гусев Н.Н. Проблема обеспечения населения чистой водой // *Чистая вода: проблемы и решения*. – 2009. – № 1. – С. 19–22.
3. Рахманин Ю.А. Качество и безопасность воды различных видов водопользования // *Экологический вестник России*. – 2008. – № 3. – С. 24–28.
4. Душкин С.С., Благодатная Г.И. Разработка научных основ ресурсосберегающих технологий подготовки экологически чистой питьевой воды: моногр. // Харьков. нац. акад. город. хоз-ва. – Харьков, 2009. – 95 с.
5. Холова А.Р., Вагнер Е.В., Вождаева М.Ю., Кантор Е.А., Труханова Н.В., Мельницкий И.А. Современный подход к оценке качества питьевой воды // В сборнике: *Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017. Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием. Под редакцией Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик*. – Севастополь, 2017. – С. 1463–1467.
6. Холова А.Р., Вождаева М.Ю., Вагнер Е.В., Кантор Е.А., Труханова Н.В., Мельницкий И.А. Содержание

органических соединений в питьевой воде, транспортируемой по распределительной водопроводной сети г. Уфы // В сборнике: *Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований материалы XI международной научно-практической конференции. НИЦ «Академический»*. – 2017. – С. 172–175.

7. Труханова Е.В., Вождаева М.Ю., Кантор Л.И., Кантор Е.А., Мельницкий И.А. Исследование влияния галогенуксусных кислот на результаты определения тригалометанов в воде // *Экология и промышленность России*. – 2011. – № 2. – С. 41–45.

8. Гладиллин А.В. *Эконометрика: учебное пособие* / А.В. Гладиллин, А.Н. Герасимов, Е.И. Громов. – М.: Кнорус, 2009. – 232 с.

References

1. Miftakhova K.R., P'iankova O.G., Rudakova L.V., Glushankova I.S. Chlorination as the main method of drinking water disinfection [Khlorirovanie kak osnovnoi metod obez-zharzhivaniia pit'evoi vody]. *Ekologiya i nauchno-tekhnicheskii progress. Urbanistika*. – Ecology and scientific and technical progress. Urbanistics, 2015, no. 1, pp. 233–242.
2. Ivleva G.A., Nechaev I.A., Gusev N.N. The problem of providing the population with clean water [Problema obespecheniia naseleniia chistoi vodoi]. *Chistaiia voda: problemy i resheniia* – Clean water: problems and solutions, 2009, no. 1, pp. 19–22.
3. Rakhmanin Iu.A. Water quality and safety of different types of water use [Kachestvo i bezopasnost' vody razlichnykh vidov vodopol'zovaniia]. *Ekologicheskii vestnik Rossii* – Ecological Herald of Russia, 2008, no. 3, pp. 24–28.
4. Dushkin S.S., Blagodatnaia G.I. Razrabotka nauchnykh osnov resursoberegaiushchikh tekhnologii podgotovki ekologicheskii chistoi pit'evoi vody [Development of scientific foundations of resource-saving technologies for the preparation of ecologically clean drinking water]. *Kharkov, Khar'kovskaia natsional'naia akademiia gorodskogo khoziaistva*, 2009, 95.
5. Kholova A.R., Vagner E.V., Vozhdaeva M.Iu., Kantor E.A., Trukhanova N.V., Mel'nitskii I.A. Sovremennyi podkhod k otsenke kachestva pit'evoi vody [The modern approach to the assessment of drinking water quality]. *Ekologicheskaiia, promyshlennaiia i energeticheskaiia bezopasnost' – 2017 (g. Sevastopol', 11–15 sentiabria 2017 g.)* [Proceedings of Ecological, industrial and energy security - 2017 (Sevastopol, September 11–15, 2017)], Sevastopol, Sevastopol'skii gosudarstvennyi universitet, 2017, pp. 1463–1467.
6. Kholova A.R., Vozhdaeva M.Iu., Vagner E.V., Kantor E.A., Trukhanova N.V., Mel'nitskii I.A. Soderzhanie organicheskikh soedinenii v pit'evoi vode, transportiruemoi po raspredelitel'noi vodoprovodnoi seti g. Ufy [The content of organic compounds in drinking water transported through the distribution network of the city of Ufa]. *Aktual'nye napravleniia fundamental'nykh i prikladnykh issledovaniia (g. Severnyi Charl'ston, 27–28 fevralia 2017 g.)* [Proceedings of actual directions of fundamental and applied research (North Charleston, February 27–28, 2017)], CreateSpace, NITs Akademicheskii, 2017, pp. 172–175.
7. Trukhanova E.V., Vozhdaeva M.Iu., Kantor L.I., Kantor E.A., Mel'nitskii I.A. tion of the effect of haloacetic acids on the results of determination of trihalomethanes in water [Issledovanie vliianiia galogenuksusnykh kislot na rezul'taty opredeleniia trigalometanov v vode]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* – Ecology and industry of Russia, 2011, no. 2, pp. 41–45.
8. Gladilin A.V. *Ekonometrika: uchebnoe posobie* [Econometrics: a textbook]. Moscow, Knorus, 2009, 232.