

Введение Уровень загрязнения питьевой воды, доходящей до потребителя, определяется как качеством питьевой воды, приготавливаемой на водозаборах, так и вторичным загрязнением питьевой воды после прохождения по водоводам и разводящим сетям. Известно, что водоподготовка на водозаборах г.Казани проводится с использованием реагентов, добавляемых для устранения мутности (коагулянт - сульфат алюминия, флокулянт - полиакриламид). Вторичное загрязнение, связанное с прохождением питьевой воды по разводящим сетям также может быть весьма значительным. Экспериментальная часть Оценка качества питьевых вод, приготавливаемых на водозаборах г. Казани показала, что большая часть населения обеспечивается питьевой водой из системы централизованного водоснабжения. Для поверхностного (Волжского) источника питьевого водоснабжения г. Казани, как и для большинства поверхностных источников, характерна малая минерализация, но большое количество примесей. Используемые технологии водоочистки были разработаны в 50-60 гг. и в настоящее время не эффективны для очистки питьевых вод от солей металлов. Поскольку подземные артезианские воды г. Казани считаются маломинерализованными и бактериально чистыми, то они подаются потребителю без очистки. Для подземных вод характерно большое разнообразие ионного состава [1]. Анализ содержания примесей в питьевых водах централизованного водоснабжения по данным КП «Водоканал», в динамике (2001-2011 гг.) показывает, что в целом качество питьевой воды Волжского водозабора соответствует нормативным требованиям [2], но в отдельные годы норматив превышали концентрации сульфатов, нитратов и металлов (Fe, Cr, Mn). Для питьевой воды Дербышкинского водозабора нарушения ГОСТа в отдельные годы отмечалось по содержанию сульфатов, сухого остатка и общей жесткости. Для питьевой воды Азинского водозабора нормативные требования в отдельные годы были превышены по содержанию сульфатов, сухого остатка и общей жесткости. От водопроводных станций вода поступает в городскую распределительную сеть. Для водоснабжения города используются преимущественно стальные и в значительно меньшей степени чугунные трубы. Использование современных железобетонных и пластмассовых труб составляют около 2 %. Сами трубы давно устарели физически, и многие участки требуют полной замены. Водоразводящие сети г. Казани находятся в неудовлетворительном состоянии, их износ составляет 60% и более и непрерывно возрастает, что обуславливает частые аварии и, как следствие, загрязнение водопроводной воды. Ржавые трубы являются источником вторичного загрязнения воды металлами [1]. Наиболее распространенным показателем неудовлетворительного качества питьевой воды централизованных систем водоснабжения является повышенное содержание железа и марганца (в концентрациях 1,5-5 ПДК), которые обуславливают высокий уровень цветности. Кроме того, повышенные концентрации железа имеют место при использовании

стальных и чугунных водопроводных труб в результате их коррозии. Мягкая вода Волжского водозабора усиливает коррозию труб. Таким образом, для оценки загрязнения доходящих до потребителя питьевых вод металлами недостаточно анализа проб воды на водозаборах, необходимо анализировать пробы воды в конечной точке потребления, в домах и квартирах, для учета вторичного загрязнения воды после прохождения по водоразводящим сетям. Оценка степени вторичного загрязнения металлами потребляемых питьевых вод по зонам исследования показала, что содержание металлов в водопроводной воде в разных районах города колеблется в достаточно широких пределах, что может быть обусловлено, с одной стороны, принадлежностью к разным водозаборам, а с другой, различной степенью изношенности и коррозии водопроводных сетей. Средние значения концентраций металлов (мг/л) приведены в табл.1. Сравнение результатов анализов проб питьевой воды, приготавливаемой на водозаборах и отобранных в конечной точке потребления, после прохождения по водоводам и разводящим сетям показало (табл.1.) значительное увеличение содержания железа для вод Дербышкинского и Азинского водозаборов в среднем в 2,7 и 1,5 раза соответственно. Таблица 1 - Средние значения концентраций металлов в питьевой водопроводной воде по зонам исследования, (мг/л)

Зона	Sr	Cu	Pb	Zn	Cr	Fe
2	0,163	0,0016	0,015	0,035	0,0045	0,084
3	0,110	0,0012	0,013	0,015	0,0007	0,080
4	0,110	0,0015	0,013	0,016	0,0035	0,079
5	0,224	0,0024	0,012	0,019	0,0021	0,109
6	0,209	0,0022	0,012	0,019	0,0021	0,107
7	0,116	0,0051	0,012	0,018	0,0011	0,079
8	0,281	0,0017	0,018	0,018	0,0023	0,069
9	0,118	0,0013	0,012	0,031	0,0012	0,088
10	0,099	0,0015	0,015	0,017	0,0022	0,099
11	0,171	0,0017	0,013	0,032	0,0038	0,087
12	0,111	0,0016	0,016	0,016	0,0030	0,099
13	0,683	0,002	0,018	0,018	0,0079	0,055
14	0,105	0,0011	0,012	0,015	0,0006	0,090
15	0,167	0,0013	0,012	0,026	0,0054	0,077
16	0,100	0,0019	0,015	0,022	0,0035	0,073
17	0,109	0,0027	0,012	0,018	0,0009	0,107
20	0,337	0,0019	0,014	0,025	0,0021	0,095

А в пробах воды Волжского водозабора, отобранных в домах и квартирах, наоборот содержания железа меньше почти в 5 раз, что вероятно связано с действием реагентов, добавляемых для устранения мутности (коагулянт сульфат алюминия, флокулянт - полиакриламид). Можно предположить, что железо связывается с коллоидными частицами и по мере прохождения по водоводам откладывается на стенках труб, что уменьшает его содержание в пробах потребляемой питьевой воды, но подтверждение этого предположения является предметом дальнейших исследований. Изменения содержания остальных металлов в результате прохождения по водоводам и разводящим сетям в виду сокращенной программы наблюдений на Дербышкинском и Азинском водозаборах можно оценить только для вод Волжского водозабора (табл. 2). Концентраций цинка и свинца значительно увеличиваются в 8,3 и 7,1 раза соответственно, что подтверждает значительное вторичное загрязнение питьевых вод. Содержание хрома увеличивается не

значительно. Таблица 2 - Сравнение содержания металлов в пробах питьевой воды на водозаборе и в конечной точке потребления, мг/л Показатели по ГОСТ

Металл	Среднее содержание в пробах воды на водозаборе	Среднее содержание в пробах воды в квартирах
Железо общее	0.3	0.45
Цинк	0.094	0.005
Свинец	0.03	0.0019
Хром	0.0135	0.0023
Дербышкинский водозабор Железо общее	0.3	0.026
Азинский водозабор Железо общее	0.3	0.038

0.055 Рассмотрим более подробно изменчивость содержания металлов по зонам исследования, которые были выделены по изменчивости степени антропогенной нагрузки и видов хозяйственного освоения. Пробы воды отбирались в конечной точке потребления, в домах и квартирах, всего было проведено около 1500 элементопределений. В качестве аналитического метода определения металлов в различных средах нами выбран метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС), как один из наиболее селективных, воспроизводимых методов, позволяющих решать задачи экологического мониторинга. Следует отметить, что в настоящее время атомно-абсорбционный анализ является одним из наиболее точных аналитических методов, отличающимся высокой избирательностью и быстротой исполнения. Кроме того, во многих случаях этот метод является арбитражным, большинство нормативов ориентировано на применение именно метода ААС. Метод ААС позволил определить уровень Zn по резонансной линии 213,9 нм с пределом обнаружения 0.001 мкг/мл, Cu – 324,8 нм с пределом обнаружения 0.001 мкг/мл, Fe – 248,3 нм с пределом обнаружения 0.01 мкг/мл, Pb - 283,3 нм с пределом обнаружения 0.01 мкг/мл, Cr – 357,9 нм с пределом обнаружения 0.005 мкг/мл, Sr – 460,7 нм с пределом обнаружения 0.03 мкг/мл. Статистическая обработка полученных результатов проведена на компьютере с помощью статистического пакета «Statistica v.5.5». Достоверность различий средних сравниваемых величин определялась по стандартному t критерию Стьюдента с поправкой Кейлса для малых выборок. За достоверное принимали различие на 95%-ном уровне значимости ($p < 0,05$). Исследование изменчивости содержания железа в питьевой воде по зонам исследования показала, что колебания абсолютных концентраций железа в питьевой воде за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0.039 – 0.125 мг/л. Доверительный интервал составил 0.081-0.088 мг/л, а медиана – 0.081 мг/л. Достоверных различий при сравнении средних концентраций железа в питьевой воде по годам исследования не отмечено: 0.084 ± 0.0036 (2008 г.), 0.081 ± 0.0025 (2009 г.) и 0.085 ± 0.007 мг/л (2010 г.). Визуализация изменчивости содержания железа по зонам исследования представлена на карте-схеме, показанной на рис.1. Рис. 1 - Изменчивость содержания железа в пробах питьевой воды по зонам исследования Следует отметить, что самые высокие концентрации железа наблюдаются в зонах № 5, 6, 17, что позволяет отнести их к зонам риска по качеству потребляемых питьевых вод. Из сказанного выше следует, что

распределение железа в пробах питьевой воды, отобранной в домах и квартирах на территории города, неравномерно и может служить критерием зонирования территории города по качеству питьевых вод в конечной точке потребления.

Исследование изменчивости содержания цинка в питьевой воде по зонам исследования показала, что колебания абсолютных концентраций цинка в питьевой воде за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0.012 – 0.044 мг/л. Доверительный интервал составил 0.019-0.023 мг/л, а медиана – 0.018 мг/л. Визуализация изменчивости содержания цинка по зонам исследования представлена на карте-схеме, показанной на рис.2. Достоверных отличий по годам исследования не отмечено (0.021 ± 0.0018 , 0.022 ± 0.0014 и 0.021 ± 0.002 мг/л соответственно в 2008, 2009 и 2010 гг. Следует отметить, что самые высокие концентрации цинка наблюдаются в зонах №№ 11, 15, 2, что позволяет отнести их к зонам риска по качеству питьевой воды. Из рассмотренного выше следует, что распределение цинка в пробах питьевой воды также достаточно равномерно и не может являться критерием для характеристики территории города по качеству потребляемых населением питьевых вод. Рис. 2 - Изменчивость содержания цинка по зонам исследования

Исследование изменчивости содержания хрома в питьевой воде по зонам исследования показала, что колебания абсолютных концентраций хрома в питьевой воде за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0.0005 – 0.023 мг/л. Доверительный интервал составил 0.0027-0.0040 мг/л, а медиана – 0.0020 мг/л. Достоверных различий при сравнении средних концентраций хрома по годам исследования не отмечено: 0.0038 ± 0.0007 (2008 г.), 0.0031 ± 0.0006 (2009 г.) и 0.0044 ± 0.002 мг/л (2010 г.). Визуализация изменчивости содержания железа по зонам исследования представлена на карте-схеме, показанной на рис.3. Следует отметить, что самые высокие концентрации хрома наблюдаются в зонах №№ 13 и 15, что позволяет отнести их к зонам риска по качеству питьевой воды. Из рассмотренного выше следует, что распределение содержания хрома в пробах питьевой воды равномерно и не может являться критерием для характеристики территории города по качеству потребляемых населением питьевых вод. Рис. 3 - Изменчивость содержания хрома в пробах питьевой воды по зонам исследования

Исследование изменчивости содержания стронция в питьевой воде по зонам исследования показало, что колебания абсолютных концентраций стронция в питьевой воде за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0.082 – 0.700 мг/л. Доверительный интервал составил 0.150-0.200 мг/л, а медиана – 0.122 мг/л. При этом не отмечено достоверных различий при сравнении средних концентраций стронция по годам исследования: 0.180 ± 0.003 (2008 г.), 0.122 ± 0.021 (2009 г.) и 0.210 ± 0.058 мг/л (2010 г.). Визуализация изменчивости содержания стронция по зонам исследования представлена на карте-схеме, показанной на рис.3. Следует отметить, что самые высокие концентрации

стронция наблюдаются в зоне № 13, что позволяет отнести ее к зоне риска. Из сказанного выше следует, что распределение стронция в пробах питьевой воды, отобранной в домах и квартирах на территории города, неравномерно и может служить критерием при зонировании территории города по качеству потребляемых населением питьевых вод. Рис. 4 - Изменчивость содержания стронция в пробах питьевой воды по зонам исследования

Исследование изменчивости содержания меди в питьевой воде по зонам исследования показало, что колебания абсолютных концентраций меди в питьевой воде за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0.0009 – 0.009 мг/л. Доверительный интервал составил 0.0015-0.0019 мг/л, а медиана – 0.0015 мг/л. При этом не отмечено достоверных различий при сравнении средних концентраций меди по годам исследования: 0.0018 ± 0.0002 (2008 г.), 0.0015 ± 0.0001 (2009 г.) и 0.0017 ± 0.0001 мг/л (2010 г.). Рассмотрим, как изменяются концентрации меди в питьевой воде в зависимости от зоны исследования. Визуализация изменчивости содержания меди по зонам исследования показывает, что самые высокие концентрации меди наблюдаются в зоне № 7, и это позволяет отнести ее к зоне риска. Из рассмотренного выше следует, что распределение меди в пробах питьевой воды равномерно и не позволяет характеризовать территорию города по качеству потребляемых населением питьевых вод.

Исследование изменчивости содержания свинца в питьевой воде по зонам исследования показало, что колебания абсолютных концентраций свинца в питьевой воде за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0.009 – 0.025 мг/л. Доверительный интервал составил 0.013-0,015 мг/л, а медиана – 0.013 мг/л. Достоверных отличий по годам исследования не отмечено (0.014 ± 0.0006 , 0.015 ± 0.0005 и 0.016 ± 0.0008 мг/л соответственно в 2008, 2009 и 2010 гг.). Рассмотрим, как изменяются концентрации свинца в питьевой воде в зависимости от зоны исследования. Визуализация изменчивости содержания свинца по зонам исследования показывает, что самые высокие концентрации свинца наблюдаются в зонах №№ 8, 12 и 13, что позволяет отнести их к зонам риска по качеству питьевой воды. В целом же, что распределение свинца в пробах питьевой воды равномерно и не может являться критерием для характеристики территории города по качеству потребляемых населением питьевых вод.

Статистический анализ полученных результатов показал различие между зонами исследования в зависимости от источника питьевого водоснабжения. Зоны № 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 14, 15, 16, 17 обеспечиваются поверхностными водами Волжского водозабора, а зоны № 6, 8, 10, 12, 13, 20 подземными артезианскими источниками. При анализе корреляционной матрицы взаимосвязей концентраций элементов в воде отмечается достоверная прямая корреляционная взаимосвязь между содержаниями стронция, свинца и хрома (Sr-Pb, $r=0.31$; Sr-Cr, $r=0.24$; $p<0.001$), что отражает сопряженность поступления и распределения этих металлов в

водопроводной воде. Вместе с этим отмечена также обратная корреляционная связь между содержанием стронция и железа ($r=-0.4$, $p<0.001$). Эти корреляции являются математическим выражением различия между поверхностными и подземными артезианскими водами. Но вместе с тем распределение металлов в пробах питьевой воды даже относящихся к одному и тому же водозабору неравномерно, что является следствием вторичного загрязнения питьевых вод в результате прохождения по водоводам и разводящим сетям. Таким образом, для оценки загрязнения потребляемых питьевых вод металлам необходимо анализировать ее качество в конечной точке потребления, в домах и квартирах ввиду значительного вторичного загрязнения.