

УДК 613.3:543.3

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА СРЕДНЕГО СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ И ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

С. В. Капранов<sup>1</sup>, Л. Е. Подлипнская<sup>2</sup><sup>1</sup> – ГУ «Алчевская городская санитарно-эпидемиологическая станция Луганской области»,<sup>2</sup> – Довбасекний державний технічний університет (ДонГТУ), г. Алчевск

e-mail: lida.podlipnisky@gmail.com

*Разработана методика и предложена формула вычисления средних концентраций химических веществ и их соединений в питьевой воде, водных объектах, а также других средах при наличии величин низкой чувствительности метода (НЧМ). В основе данного подхода лежит учет частоты встречаемости результатов лабораторных исследований, оцениваемых как НЧМ, в общей совокупности полученных данных. Выполнено математическое обоснование адекватности применения вышеуказанной методики и формулы.*

*Предложенная методика вычисления может быть использована для расчета полной реальной нагрузки на организм человека химических элементов (в том числе, металлов) и их соединений, что необходимо для разработки и внедрения мероприятий по защите среды жизнедеятельности и здоровья населения.*

*Ключевые слова: вода и другие среды жизнедеятельности, методика расчета средних концентраций химических веществ, организм человека.*

### Введение

Состояние здоровья детского и взрослого населения является одним из наиболее важных показателей благополучия государства. Здоровье жителей формируется под влиянием различных эндогенных условий (внутриней среды организма) и экзогенных факторов (внешней окружающей среды жизнедеятельности).

Внешние факторы среды жизнедеятельности было предложено разделить на четыре основные группы: природные экологические, техногенные экологические, социальные и экономические [1].

К одной из наиболее важных групп экологических факторов относятся химические, обуславливающие воздействие на организм человека химических веществ, различных по химической структуре (неорганические, органические и смешанные) и характеру действия (общетоксическое, раздражающее, сенсибилизирующее, канцерогенное, мутагенное) на организм человека.

Химические элементы, а также их соединения могут быть природного и техногенного происхождения и поступать в организм тремя основными путями: через атмосферный воздух (ингаляционный), пищевые продукты и питьевую воду. Содержание различных химических элементов в указанных средах зависит от природных и техногенных (антропогенных) условий. Природные причины определяются уровнем естественного содержания элементов в открытых водоемах, подземных водах, почве и горных породах, а техногенные – поступлением в окружающую среду химических элементов в результате хозяйственной деятельности человека. К химическим элементам, содержание которых в водной среде (и следовательно, в связанных с ней средах) в значительной мере определяется специфическими особенностями биогеохимических провинций, относятся фтор, железо, барий, титан, цирконий, ванадий, молибден, литий, стронций и кобальт.

Биогеохимическая провинция – отдельный участок поверхности Земли, отличающийся от других подобных участков по содержанию (избыток или недостаток) и составу химических элементов и веществ, находящихся в почвах, водах, растениях и животных [2].

Химические вещества, оказывающие вредное воздействие на организм человека, являются загрязнителями. Загрязнитель (или загрязняющее вещество) – это любое природное ли-

бо антропогенное химическое вещество (в том числе, металл), попадающее в окружающую среду или возникающее в ней в количествах, выходящих за рамки обычного содержания предельных естественных колебаний или среднего природного фона. Антропогенные загрязнители среды жизнедеятельности называются ксенобиотиками.

Ксенобиотик - любое чужеродное для данного организма или их сообщества вещество (пестициды, препараты бытовой химии, компоненты выбросов и сбросов промышленных предприятий, транспортных средств и другие загрязнители), которое может вызвать нарушение биотических процессов, в том числе, заболевание и гибель живых организмов – растений и животных [3].

К основным ксенобиотикам, оказывающими влияние на почву, растительный и животный мир, относятся: тяжелые металлы (ТМ), неметаллы, пестициды, азотсодержащие вещества (нитраты, нитриты, нитрозамины), радиоактивные вещества (РВ), канцерогенные и другие вещества. Главными источниками антропогенного загрязнения окружающей среды являются промышленные предприятия, транспорт, сельское хозяйство и коммунальное хозяйство.

Вредное влияние на организм человека металлов, так же как и других химических элементов, может быть связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, биогеохимическими особенностями местности, то есть естественным содержанием металлов в окружающей среде - их избытком (или недостатком). Так, например, недостаток или избыток Ca, Mg, Cd, Zn, Li, Mn, Co, Ba, Cu, Sr, Fe, а также V и Cr в окружающей среде способствует росту распространенности болезней системы кровообращения. Избыток или недостаток Ca, V, Cr, Mn, Co, Zn, Li, Cu, Ba, Sr, Fe, Pb и Mo во внешней среде могут повлиять на возникновение болезней эндокринной системы, расстройства питания и нарушения обмена веществ. Недостаток и избыток Zn, Pb, Ca, Mn, Co, Cu, Fe способствуют росту болезней мочеполовых органов, недостаток и избыток Mg, Mn, Zn, Co, Mo, Cu - к новообразованиям выше указанных органов [4]. Имеются опубликованные данные о том, что естественное содержание металлов: Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, V, таллия (Tl) и золота (Au) в горных породах, угле, морской воде, растениях и животных, используемых людьми, вызывает заболевания у человека [3].

Вторым аспектом вредного влияния металлов на организм является загрязнение ими окружающей среды в результате хозяйственной деятельности человека (антропогенное загрязнение). Установлено, что проживание в интенсивном промышленном регионе по сравнению с условно экологически чистым районом приводит к накоплению кадмия в тканях почек. Содержание кадмия в корковом веществе почек взрослых жителей Днепропетровской области значительно больше, чем у детей, что указывает на накопление этого ксенобиотика с возрастом. В то же время, отсутствие достоверной разницы между содержанием свинца в корковом веществе почек у детей и взрослых указывает на то, что этот ксенобиотик накапливается в ткани почек детей Днепропетровской области еще во внутриутробном периоде [5].

В результате проведенных исследований получены данные о содержании селена, меди, цинка, свинца и кадмия в сыворотке крови жителей отдельных городов и районов Днепропетровской области. Установлены территориальные и возрастно-половые особенности накопления данных микроэлементов в организме жителей. Согласно полученным данным, между эссенциальными (необходимыми для нормальной жизнедеятельности организма) микроэлементами – селеном, медью и цинком, с одной стороны, и токсичными – свинцом и кадмием с другой, выявлено существование обратной корреляционной связи. Этот факт вызывает беспокойство в связи с тотальным загрязнением окружающей среды токсичными свинцом и кадмием, которые способны конкурировать в организме с эссенциальными элементами-антиоксидантами [6].

Специалистами изучено воздействие на состояние здоровья населения металлов и других микроэлементов, а также их соединений, проникающих в организм различными путями. Особенно большое количество научных исследований посвящено оценке влияния на здоровье веществ, поступающих с питьевой водой. Избыточное или недостаточное поступление в организм химических элементов может привести к эпидемическим заболеваниям: флюорозу (вызван избыточным содержанием фтора), кариесу (обусловлен низкой концентрацией фтора), молиб-



деновой подагре (в результате повышенного содержания молибдена) и другим. Техногенное загрязнение воды химическими веществами в концентрациях, превышающих ПДК, может привести к следующим заболеваниям: сатурнизму (загрязнитель – свинец), итай-итай (кадмий), Раттишевой, копытной болезни (мышьяк), болезнь Минамата (ртуть) и т.д. [7].

Установлено, что тяжелые металлы относятся к наиболее распространенным антропогенным загрязнителям питьевой воды, которые ухудшают ее качество и отрицательно влияют на здоровье населения даже в низких концентрациях. Постепенное увеличение содержания металлов в водозаборах и превышение их фонового уровня (даже в концентрациях ниже ПДК) свидетельствует о техногенном происхождении этих элементов, что должно вызывать настороженность надзорных органов. Постоянное поступление с водой и другими путями металлов (например, свинца и кадмия) в концентрациях, не превышающих предельно допустимые, тем не менее, формирует высокие их значения в индикаторных биологических субстратах – крови, моче, плаценте, молоке – как следствие длительного накопления в организме, а это повышает риск патологии репродуктивной функции у женщин [8].

В экологически неблагоприятных регионах суммарное поступление химических веществ техногенного происхождения в организм человека является достаточно высоким и формирует негативные ответные реакции организма, включая экологически обусловленные заболевания. В спектре химических загрязнителей приоритетное место занимает свинец, как глобальный и потенциально опасный токсикант, широко распространенный практически во всех объектах окружающей среды. Особенно опасен свинец для детского организма, с влиянием этого металла специалисты связывают нарушения физического и интеллектуального развития ребенка. Объединенный комитет экспертов ФАО/ВОЗ в 1986 г. рекомендовал допустимую дозу свинца для детей на уровне 25 мкг/кг массы тела в неделю, или 3,57 мкг/кг в сутки, определив ее как суммарной при поступлении из всех сред. Если исходить из ПДК свинца в воздухе 0,0003 мг/м<sup>3</sup> и воде 0,01 мг/л, тогда с пищевыми продуктами для детей это составляет менее 60 мкг/сутки [9].

Учитывая вышесказанное, представляется целесообразным для токсичных элементов и их соединений разрабатывать толерантные, а для эссенциальных элементов – оптимальные дозы их суточного (а также за больший период времени) поступления в организм.

Суммарное поступление микроэлементов в организм различными путями подробно изложено на примере металлов.

Полная реальная нагрузка металлов (РНМ) на организм взрослого человека представляет собой сумму нагрузок металлов, поступающих из различных сред. Это можно выразить следующей формулой:

$$РНМ_{полн.} = \Sigma (РНМ_{атм.} + РНМ_{дом.} + РНМ_{р.з.} + РНМ_{о.б.с.} + РНМ_{п.в.к.} + РНМ_{пр.}) + РНМ_{прод.}$$

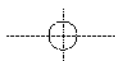
где РНМ<sub>полн.</sub> – полная реальная нагрузка металлов;

РНМ<sub>атм.</sub> – реальная нагрузка металлов, поступающих в организм человека из атмосферного воздуха; зависит от концентрации металлов во вдыхаемом атмосферном воздухе (в мг/м<sup>3</sup>) за пределами помещений жилых и общественных зданий, минутного объема дыхания и кратности воздухообмена;

РНМ<sub>дом.</sub> – реальная нагрузка металлов, поступающих в организм человека из воздуха помещений жилых и общественных зданий (в мг/м<sup>3</sup>); находится в зависимости от концентрации металлов в воздухе этих помещений, минутного объема дыхания и кратности воздухообмена;

РНМ<sub>р.з.</sub> – реальная нагрузка металлов, поступающих в организм человека из воздуха рабочей зоны; зависит от концентрации металлов во вдыхаемом воздухе (в мг/м<sup>3</sup>) рабочей зоны, минутного объема дыхания и кратности воздухообмена;

РНМ<sub>пр.в.к.</sub> – реальная нагрузка металлов, поступающих в организм человека с питьевой водой, используемой для питья в сыром виде; находится в зависимости от концентрации металлов в этой воде (в мг/л или мкг/л) и среднесуточного количества употребляемой сырой воды на 1 кг массы тела;



$RNM_{\text{кил}}$  - реальная нагрузка металлов, поступающих в организм человека с питьевой водой, используемой для питья в кипяченом виде; зависит от концентрации металлов в этой воде (в мг/л или мкг/л), в том числе приготовленных из нее жидких блюд и среднесуточного количества потребляемой кипяченой воды (в том числе жидких блюд) на 1 кг массы тела;

$RNM_{\text{пр}}$  - реальная нагрузка металлов, поступающих в организм человека с продуктами питания растительного и животного происхождения, находится в зависимости от концентрации металлов в продуктах питания (в мг/кг или мкг/кг) и среднесуточного количества потребляемых продуктов на 1 кг массы тела;

$RNM_{\text{проч}}$  - реальная нагрузка металлов прочая, представляющая сумму нагрузок металлов, поступающих в организм через неповрежденную кожу и желудочно-кишечный тракт из почвы ( $RNM_{\text{п}}$ ), воды открытых водоемов ( $RNM_{\text{ов}}$ ), предметов производственной и бытовой среды и другими путями. Однако, учет  $RNM_{\text{проч}}$ , как правило, представляет значительные трудности.

Следовательно, располагая сведениями о содержании каждого металла в природных и искусственных средах, минутном объеме дыхания (зависящем от возраста и физической нагрузки), количестве потребляемой сырой воды, кипяченой воды, приготовленных из нее жидких продуктов питания, количестве потребляемых продуктов растительного и животного происхождения и массы тела, можно рассчитать полную реальную нагрузку металлов ( $RNM_{\text{общ}}$ ). Ее можно выразить в относительных (в мг/кг или мкг/кг) или абсолютных (мг или мкг) единицах для каждого конкретного человека [10]. Аналогично целесообразно рассчитывать нагрузки на организм человека других элементов, не являющихся металлами, что в настоящее время является особенно актуальным в процессе разработки и внедрения государственного социально-гигиенического мониторинга (СГМ) в Украине [11].

Таким образом, для расчета суммарного поступления микроэлементов в организм человека из различных сред, особенно воды, необходимо максимально точное вычисление среднего содержания этих элементов в указанных средах, например, в питьевой воде. В то же время, это может представлять значительные трудности при проведении расчетов низких концентраций химических элементов и их соединений, обнаруживаемых на уровне ниже чувствительности метода (НЧМ). Особенно сложной представляется задача для врачей гигиенистов и экологов в случае, когда одна часть результатов исследований оценивается в пределах НЧМ, а другая часть – выше НЧМ.

#### **Задача исследований. Материалы и методы**

Целью настоящей работы является разработка методики адекватного вычисления средних концентраций химических веществ и их соединений в питьевой воде и водных объектах при наличии величин ниже чувствительности метода.

Для определения оптимальных путей вычисления в питьевой воде средних концентраций химических веществ, часть из которых находятся в пределах НЧМ, были использованы результаты лабораторных исследований в питьевой воде централизованного питьевого водоснабжения свинца. Исследования этого металла в воде выполнены производственной лабораторией КП «Алчевское производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Кристалл-2000» в 2010 г. Результаты лабораторных исследований приведены в мг/дм<sup>3</sup> (то есть, в мг/л).

Чувствительность применяемого метода исследования свинца в питьевой воде составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup>. Поэтому концентрации, определяемые в питьевой воде на уровне ниже этой величины (< 0,001 мг/дм<sup>3</sup>), оцениваются как НЧМ. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты лабораторных исследований содержания свинца в воде централизованного питьевого водоснабжения г. Алчевска в 2010 г.

Концентрации свинца в пробах питьевой воды, мг/л в пробах, отобранных в месяцы:											
январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
< 0,001	0,006	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	< 0,001
< 0,001	0,008	0,007	0,002	< 0,001	0,005	0,003	< 0,001	0,006	0,003	< 0,001	0,0023
< 0,001	0,009	0,009	< 0,001	< 0,001	0,003	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,004	0,001
0,004	0,007	0,008	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0035	< 0,001	< 0,001	0,002	0,0035	< 0,001
< 0,001			0,003			0,005				0,004	
0,008			< 0,001			0,002				0,003	
< 0,001			< 0,001			0,003				0,002	
0,003			< 0,001			<				< 0,001	
						0,001					
< 0,001			< 0,001			0,005				0,0016	
0,005			< 0,001			0,002				0,002	
< 0,001			< 0,001			0,003				< 0,001	

Как видно из результатов исследований ни в одной из проб воды концентрации свинца не превышают нормы ( $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ), установленной для водопроводной воды [12].

Максимальная обнаруженная концентрация составила  $0,008 \text{ мг/дм}^3$ , то есть 0,8 части от установленного норматива. В то же время важно учесть суммарное поступление свинца в организм человека одновременно из разных природных сред. Для этого целесообразно с максимальной точностью рассчитывать среднее содержание свинца (а также других химических веществ и их соединений) в питьевой воде и других контактирующих с человеком средах.

Согласно данным приведенной таблицы часть концентраций свинца в питьевой воде оказываются пределах НЧМ (то есть  $< 0,001 \text{ мг/дм}^3$ ), а другая часть – выше НЧМ (то есть  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  и более этой величины).

Для вычисления средней за год концентрации свинца в питьевой воде в данном случае у различных специалистов отсутствует единое мнение. Но при этом предлагаются различные способы расчета в решении данного вопроса.

*Первый способ* – при вычислении средней концентрации металла величины НЧМ принимать за 0 (ноль). Однако, недостатком такого подхода является искусственное занижение среднего содержания элементов в питьевой воде.

Так, в рассматриваемом нами случае при использовании данного способа средняя за 2010 г. концентрация свинца в питьевой воде будет составлять –  $0,00216 \text{ мг/дм}^3$ .

*Второй способ* – при вычислении средней концентрации металла предложено НЧМ принимать за величину чувствительности метода (в данном случае  $0,001 \text{ мг/дм}^3$ ). Однако, недостатком такого подхода является искусственное завышение средней концентрации элементов в питьевой воде.

В данном случае при использовании указанного способа средняя за 2010 г. концентрация свинца в питьевой воде будет составлять –  $0,00264 \text{ мг/дм}^3$ . Эта величина оказалась фактически на 22,2% выше, чем в результате применения первого способа вычисления.

*Третий способ* – при вычислении средней концентрации металла предложено величины НЧМ вообще исключить из вычислений, то есть не учитывать. Однако, это приведет к еще большему завышению средней концентрации элементов в питьевой воде.

Так, в рассматриваемом нами случае при использовании третьего способа средняя за 2010 г. концентрация свинца в питьевой воде будет составлять –  $0,00433 \text{ мг/дм}^3$ , что в 2 раза выше, чем в результате применения первого способа вычисления и в 1,6 раз выше, по сравнению с использованием второго способа.

*Четвертый способ* – при вычислении средней концентрации металла предложено НЧМ принимать за  $1/2$  величины чувствительности метода (в данном случае  $0,001 / 2 = 0,0005$

мг/дм<sup>3</sup>). Однако, такой подход является хотя и более адекватным, по сравнению с предыдущими тремя способами, но оказывается верным только в том случае, если из общего количества исследованных проб половина их будет оценена на уровне НЧМ, а вторая половина выше НЧМ, что может встречаться достаточно редко. В остальных случаях, будет неизбежно происходить завышение или, наоборот, занижение результатов исследований.

В данном случае при использовании указанного четвертого способа средняя за 2010 г. концентрация свинца в питьевой воде будет составлять – 0,0024 мг/дм<sup>3</sup>. Эта величина заняла промежуточное положение в равной степени между результатами статистической обработки данных, проведенных первым и вторым способами.

В то же время, ни один из указанных четырех способов статистической обработки результатов лабораторных исследований не учитывает частоту встречаемости полученных данных на уровне НЧМ из общей совокупности полученных данных.

Поэтому нами разработана пятый и наиболее адекватный способ вычисления средних концентраций химических веществ и их соединений в питьевой воде и воде водных объектов при наличии величин ниже чувствительности метода.

#### Результаты и их обсуждение

В основе предложенного подхода лежит учет частоты встречаемости результатов лабораторных исследований, оцениваемых как НЧМ, в общей совокупности полученных данных. При этом условная средняя концентрация вещества ( $C_{cp}$ ) из совокупности величин НЧМ будет находиться в пределах следующего диапазона:  $0 < C_{cp} < \text{НЧМ}$ . По нашему мнению, чем больше удельный вес (то есть выше частота встречаемости) результатов исследований, оцениваемых как НЧМ, тем в большей мере условная средняя величина этих результатов приближается к 0 (нолю). И наоборот, чем меньше удельный вес (то есть ниже частота встречаемости) результатов исследований, оцениваемых как НЧМ, и соответственно, больше результатов выше чувствительности метода, тем в большей мере условная средняя величина этих результатов приближается к НЧМ (в случае со свинцом в питьевой воде – к 0,001 мг/дм<sup>3</sup>).

Для адекватной оценки средних концентраций химических веществ и их соединений в питьевой воде и водных объектах при наличии величин ниже чувствительности метода нами предложена следующая формула:

$$C_{cp} = \frac{(P - k) / \left(\frac{n}{m}\right) + a_1 + a_2 + a_3 \dots + a_m}{m}, \quad (1)$$

где  $C_{cp}$  – вычисляемая средняя концентрация вещества (мг/дм<sup>3</sup>),

$P$  – величина чувствительности метода (мг/дм<sup>3</sup>) вещества, для которого осуществляется вычисление средней концентрации;

$k$  – количество результатов исследований вещества с концентрацией, оцениваемой как НЧМ;

$n$  – общее количество результатов исследований;

$m$  – количество результатов исследований с концентрацией выше чувствительности метода;

$a_1, a_2, a_3 \dots, a_m$  – фактические величины концентраций химического вещества (мг/дм<sup>3</sup>), превышающие чувствительность метода.

В данном случае при использовании предложенной нами формулы средняя за 2010 г. концентрация свинца в питьевой воде г. Алчевска будет составлять – 0,00247 мг/дм<sup>3</sup>.

Аналогичным способом можно с максимальной точностью рассчитывать средние концентрации химических элементов и их соединений в воде, в также других средах жизнедеятельности человека (в почве, пищевых продуктах, атмосферном воздухе и т. д.).

При необходимости вычисления не только средней концентрации веществ в питьевой воде или другой среде, а и ошибки средней величины и среднего квадратического отклоне-



ния с использованием программного микрокалькулятора или ПЭВМ, целесообразно первоначально по фрагменту формулы  $(P \cdot k) / (n / m)$  рассчитать среднее содержание определяемого вещества в совокупности проб, оцениваемых как НЧМ. После этого необходимо ввести в микрокалькулятор или ПЭВМ эту среднюю величину столько раз, сколько обнаружено результатов исследований, оцениваемых, как НЧМ. Затем нужно ввести остальные результаты исследований с величинами выше чувствительности метода.

Можно также разработать, основанную на формуле (1), усовершенствованную компьютерную программу статистической обработки результатов лабораторных исследований питьевой воды и других сред.

Ниже приведено математическое обоснование адекватности применения формулы (1) вычисления средних концентраций химических веществ и их соединений в питьевой воде и водных объектах при наличии величин ниже чувствительности метода.

Обозначим порог чувствительности метода через  $P$ , величину концентраций вещества через  $C$ , объем выборки, через  $n$ . Величина  $C$  является случайной величиной, и результаты ее замеров (при условии отсутствия порога чувствительности метода) представляют собой некоторую выборку:

$$C = \{c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n\}. \quad (2)$$

Но поскольку при измерении концентраций существует порог чувствительности метода, то не все значения в ряде (2) могут быть представлены адекватно имеющейся ситуации, и в случае реальных концентраций ниже порога чувствительности метода численные значения концентраций не могут быть определены.

Разделим результаты исследований на два подмножества  $A$  и  $B$ :

$$\begin{aligned} A &= \{a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_m \mid a_i \geq P\} \\ B &= \{b_1, b_2, \dots, b_i, \dots, b_k \mid b_i < P\}. \end{aligned} \quad (3)$$

Необходимо отметить, что подмножество  $A$  содержит значения изучаемой случайной величины  $C$  выше порога чувствительности метода, а то время как подмножество  $B$  можно рассматривать как виртуальное подмножество величины  $C$ , значения которых ниже порога чувствительности метода. Подмножество  $B$  не может быть измерено существующим методом, и в соответствующих протоколах отмечается не числом, а пометкой: "ниже чувствительности метода". Последнее обстоятельство служит определенной проблемой при вычислении средней концентрации по серии измерений. Если бы порога чувствительности метода не существовало, то выборочная средняя для ряда (2) рассчитывалась по формуле

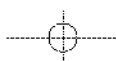
$$\bar{c} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n c_i. \quad (4)$$

В условиях же наличия порога чувствительности метода возможна лишь оценка среднего по первому подмножеству  $A$ :

$$\bar{a} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m a_i. \quad (5)$$

Для определения среднего  $\bar{c}$  учетом подмножества  $B$  необходимо оценить значения этого подмножества. В настоящее время используются следующие оценки:

$$1. \quad b_i = 0, \quad \text{при всех } i = 1, \dots, k;$$



- 2.  $b_i = P$ , при всех  $i = 1, \dots, k$ ;
- 3.  $b_i = 0,5P$ , при всех  $i = 1, \dots, k$ .

Тогда среднее значение концентрации с учетом результатов НЧМ оценивается следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{для случая 1} \quad \bar{x} &= \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^m a_i, \\ \text{для случая 2} \quad \bar{x} &= \frac{1}{n} \cdot \left( \sum_{i=1}^m a_i + Pk \right), \\ \text{для случая 3} \quad \bar{x} &= \frac{1}{n} \cdot \left( \sum_{i=1}^m a_i + 0,5Pk \right). \end{aligned}$$

Основной недостаток предложенных формул заключается в том, что выбор соответствующих оценок  $b_i$  не обоснован статистически.

Мы предлагаем использовать статистический подход для оценки величин подмножества В и, соответственно, определения средней концентрации с учетом всех результатов измерений. В качестве исходного предположения примем, что величина концентраций С является случайно величиной. На первом этапе статистического исследования проверим гипотезу о том, что множества А и В принадлежат одной генеральной совокупности.

На втором этапе в зависимости от результатов первого этапа выведем соответствующие формулы для оценки средней концентрации.

**Первый этап.** Поскольку основные результаты определения концентрации представлены подмножеством А, то будем считать, что оно принадлежит генеральной совокупности X с нормальным законом распределения. Математическое ожидание случайной величины С оценим как среднее по множеству А при помощи формулы:

$$\bar{a} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m a_i,$$

а среднее квадратическое отклонение как исправленное среднее квадратическое отклонение по формуле:

$$S_a = \sqrt{\sum_{i=1}^m (a_i - \bar{a})^2 / (m - 1)}.$$

Для выяснения принадлежности элементов подмножества В генеральной совокупности X выдвигаем две гипотезы:

**Основная гипотеза  $H_0$ :** множество В не входит в генеральную совокупность X.

**Альтернативная гипотеза  $H_1$ :** множество В входит в генеральную совокупность X.

Если окажется верной основная гипотеза, то отсюда можно будет сделать вывод о том, что элементы множества не являются результатом разброса случайной величины, а представляют собой случай, когда вещество не присутствует в измеряемом объеме, и, следовательно, все значения  $b_i$  равны 0, также как и среднее значение по выборке В.

Для проверки гипотезы  $H_0$  оценим вероятность того, что случайная величина X окажется меньше порога чувствительности метода P. Согласно литературным источникам [13] данная вероятность  $\bar{P}$  определяется по следующей формуле

$$\bar{P} = \text{Вероятность} \{X < P\} = \Phi\left(\frac{P - \bar{a}}{S_a}\right) - \Phi(-\infty) = 0,5 - \Phi\left(\frac{\bar{a} - P}{S_a}\right). \quad (6)$$





Гипотеза  $H_0$  верна при условии:

$$\hat{P} < \alpha, \quad (7)$$

где  $\alpha$  – уровень значимости ошибки первого рода.

Тогда из условия (7) с учетом выражения (6) получим неравенство:

$$\Phi\left(\frac{\bar{a} - P}{S_a}\right) > 0,5 - \alpha. \quad (8)$$

Разрешив левую часть неравенства (8) относительно аргумента функции Лапласа, получим окончательное условие принятия основной гипотезы  $H_0$ :

$$\frac{\bar{a} - P}{S_a} > t_{k\alpha-1}. \quad (9)$$

где критическое значение  $t_{\alpha} = \Phi^{-1}(0,5 - \alpha)$  находится по соответствующей таблице [13].

Если условие (9) выполняется, то нет оснований отвергнуть гипотезу  $H_0$ . Тогда среднее значение концентрации с учетом всех результатов вычисляется по формуле:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^m a_i. \quad (10)$$

Если условие (9) не выполняется, то основная гипотеза  $H_0$  отвергается, принимается гипотеза  $H_1$ . Отсюда следует, что элементы множества В являются результатом разброса случайной величины X, в поэтому необходимо оценку средней концентрации проводить с учетом оценки средней концентрации по множеству В, что осуществляется на втором этапе исследований.

**Второй этап.** Запишем формулу расчета средней, учитывая и реально измеренные значения подмножества А и неизвестные значения множества В, оцененные как не превышающие порог чувствительности метода Р:

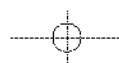
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \left( \sum_{i=1}^m a_i + \sum_{j=1}^k B_j \right). \quad (11)$$

Перейдем в формуле (11) к средним по каждому подмножеству:

$$\bar{x} = \frac{m}{n} \cdot \left( \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m a_i \right) + \frac{k}{n} \cdot \left( \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k b_j \right) = \omega_a \cdot \bar{a} + \omega_b \cdot \bar{b}, \quad (12)$$

где средние значения концентраций по каждому из подмножеств А и В вычисляются по формулам:

$$\bar{a} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m a_i. \quad (13)$$





$$\bar{b} = \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k b_i, \quad (14)$$

$\omega_a$  и  $\omega_b$  – частоты встречаемости результатов из подмножества А и В, вычисляемые по формулам:

$$\omega_a = \frac{m}{n}, \quad \omega_b = \frac{k}{n}. \quad (15)$$

Для оценки средней концентрации по множеству В выдвинем предположение, что среднее значение  $\bar{b}$  пропорционально частоте  $\omega_b$ , что означает, чем больше частота  $\omega_b$  (т.е. встречаемость результатов выше чувствительности метода), тем результаты из подмножества В ближе к порогу чувствительности метода Р. И наоборот, малые значения  $\omega_b$  (и соответственно большие значения  $\omega_a$ ) говорят о том, что результаты из подмножества В являются незначительными. Отсюда получаем следующую оценку:

$$\bar{b} = \omega_b \cdot P.$$

Тогда из формулы (12) получим формулу оценки средней концентрации:

$$\bar{c} = \omega_a(\bar{a} + \omega_b \cdot P),$$

которая после подстановки выражений (13) и (15) примет окончательный вид:

$$c_{\text{ср}} = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n + P \cdot k \cdot \frac{m}{n}}{n}. \quad (16)$$

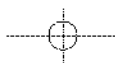
Как видим, эта формула совпадает с формулой (1).

Алгоритм, разработанный в данной работе, реализован в виде компьютерной программы, которая представляет собой электронную таблицу в формате Excel. Пользователю программы достаточно ввести величину порога чувствительности метода Р и данные измерений, включая отметки результатов НЧМ. Программа выдает среднее значение концентрации изучаемого химического вещества и его соединений в питьевой воде. При необходимости результат может быть представлен в виде доверительного интервала, оценивающего среднюю концентрацию химического вещества в питьевой воде с заданным уровнем надежности.

### Выводы

1. Разработана методика и предложена формула адекватного вычисления средних концентраций химических веществ и их соединений в питьевой воде, водных объектах, а также других средах при наличии величин ниже чувствительности метода. В основе предложенного подхода лежит учет частоты встречаемости результатов лабораторных исследований, оцениваемых как НЧМ, в общей совокупности полученных данных. Выполнено математическое обоснование адекватности применения выше указанной методики и формулы.

2. Предложенная методика вычисления средних концентраций химических веществ и их соединений в природных средах может быть использована для расчета полной реальной нагрузки на организм человека химических элементов (в том числе металлов) и их соединений, поступающих в организм с питьевой водой, используемой для питья в сыром и кипяченом виде, продуктами питания, из атмосферного воздуха, почвы и других сред жизнедеятельности. Полученные данные необходимы для разработки и внедрения эффективных мероприятий по защите среды жизнедеятельности, здоровья детского и взрослого населения, особенно в тех случаях, когда жители проживают в условиях неблагоприятной экологиче-



скої ситуації. Указана методика може бути успішно використана в процесі розробки та впровадження в Україні державного соціально-гігієнічного моніторингу (СГМ).

## МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ СЕРЕДНЬОГО ВМІСТУ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН У ПИТНІЙ ВОДІ І ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ

С. В. Капранов<sup>1</sup>, Л. Є. Подлипська<sup>2</sup>

<sup>1</sup> – ДЗ «Алчевська міська санітарно-епідеміологічна станція Луганської області».

<sup>2</sup> – Донбаський державний технічний університет (ДонДТУ), м. Алчевськ

e-mail: lida.podlipensky@gmail.com

*Розроблена методика та запропонована формула розрахунку середніх концентрацій хімічних речовин та їх сполучень у питній воді, водних об'єктах, а також інших середовищах за умовою виявлення величин нижче чутливості методу (НЧМ). В основі даного підходу лежить урахування частоти зустрічності результатів лабораторних досліджень, що оцінені як НЧМ, у загальній сукупності отриманих даних. Виконано математичне обґрунтування доцільності застосування вищевказаної методики та формули.*

*Запропонована методика може бути використана для розрахунку повного реального навантаження на організм людини хімічних елементів (в тому числі, металів) та їх сполук, що необхідно для розробки та впровадження заходів щодо захисту середовища життєдіяльності та здоров'я населення.*

*Ключові слова: вода та інші середовища життєдіяльності, методика розрахунку середніх концентрацій хімічних речовин, організм людини.*

## CALCULATION OF AVERAGE OF CHEMICALS IN DRINKING WATER AND WATER BODIES

S. Kapranov<sup>1</sup>, L. Podlipenskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - SE «Alchevsk Municipal Sanitary and Epidemiological Department of Lugansk region»;

<sup>2</sup> - Donbas State Technical University (DonSTU), Alchevsk

*The methodology and the formula have been developed for the calculation of average concentrations of chemicals and their compounds in drinking water, water bodies, as well as other media in the presence of values below the sensitivity of the method (BSM). The basis of this approach is accounting frequency of laboratory results that are defined as BSM among total obtained set of data. The mathematical justification of the adequacy of the above mentioned method and formula was performed.*

*The proposed calculation method can be used to calculate the total actual load of chemical elements (including metals) and compounds on the human body that is necessary to develop and implement measures to protect the living environment and public health.*

*Keywords: water and other environments, method of calculating the average concentrations of chemicals, the human body.*

### Список литературы:

1. Капранов С. В. Классификация экологических факторов среды жизнедеятельности в системе социально-гигиенического мониторинга / С. В. Капранов // Экологічні аспекти Луганщини в контексті сталого розвитку (щорічна збірка наукових праць) ; під ред. М. І. Драніщева (відпов. Редактор), С. К. Черних, В. А. Яковлев, Т. М. Косогова. — Луганськ: Вид-во ЛНАУ, 2009. — С. 141 — 143.
2. Дедю И. И. Экологический энциклопедический словарь / И. И. Дедю. — Кишинев: Гл. ред. МСО, 1990. — 408 с.

3. Реймерс Н. Ф. Природопользование: Словарь-справочник / Н. Ф. Реймерс. — Мысль, 1990. — 637 с.
4. Изучение показателей здоровья населения в связи с загрязнением окружающей среды: Метод, рекомендации. — Киев, 1985. — 30 с.
5. Стусь В. П. Вміст важких металів у ґрунтах мешканців Дніпропетровської області / В. П. Стусь // Довкілля та здоров'я. — 2009. — №2(49). — С. 20 — 24.
6. Онул Н. М. Мікроелементний статус населення Дніпропетровської області / Н. М. Онул, Т. О. Плячкова // Збереження здоров'я населення урбанізованих територій: наукові і практичні аспекти впливу чинників довкілля: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 85-річчю кафедри загальної гігієни. — Дніпропетровськ: МЦ ДДМА, 2007. — С. 58.— 61.
7. Гончарук Є. Г. Комунальна гігієна / [Є. Г. Гончарук, В. Г. Бардов, С. І. Гарькавий та ін.]; за ред. Є. Г. Гончарука. — К.: Здоров'я, 2003. — 728 с.
8. Паранько Н. М. Роль тяжелых металлов в возникновении репродуктивных нарушений / [Н. М. Паранько, Э. Н. Белникая, Т. Д. Землякова и др.] // Гигиена и санитария. — 2002. — №1. — С. 28 — 30.
9. Білецька Е. М. Вміст свинцю у раціонах дошкільнят / [Е. М. Білецька, В. І. Главанька, Л. А. Михайлова та ін.] // Збереження здоров'я населення урбанізованих територій: наукові і практичні аспекти впливу чинників довкілля: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 85-річчю кафедри загальної гігієни. — Дніпропетровськ: МЦ ДДМА, 2007. — С. 137 — 142.
10. Щукин В. Д. Реальная аэрогенная химическая нагрузка, обусловленная атмосферными загрязнениями в промышленном городе / В. Д. Щукин, С. В. Капранов // Вестник МАНЭБ. — 2002. — Т. 7. — № 3 (51). — С. 156 — 159.
11. Постанова Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку проведення соціально-гігієнічного моніторингу» від 22.02.2006 р. №182.
12. Державні санітарні норми і правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною»: ДСанПіт 2.2.4-171-10. — [Чинний від 2010—05—12]. — К.: Ліга:Закон, 2010.
13. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В. Е. Гмурман. М.: Высш. Шк., 2001. — 479 с.