

ГІГІЄНА ВОДИ І ОХОРОНИ ВОДОЙМИЩ

УДК 614.777:628.166:546.121

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧЕСКИХ ЛЕТУЧИХ И НЕЛЕТУЧИХ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДОПРОВОДНОЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Прокопов В.А., Труш Е.А., Кулиш Т.В., Соболев В.А.

ГП «Институт гигиены и медицинской экологии им. А.Н. Марзеева НАМН Украины», г. Киев

Актуальность. Основным источником питьевого водоснабжения в Украине являются поверхностные водоемы, неудовлетворительное качество воды которых связано с возрастающей на них антропогенной нагрузкой. Использование загрязненных поверхностных вод для производства питьевой воды возможно лишь при условии глубокой их очистки и надежного обеззараживания, т.к. питьевая вода, не отвечающая нормативным требованиям, является фактором риска формирования различной заболеваемости населения. В процессе обеззараживания воды хлором, который остается наиболее распространенным реагентом в водоподготовке, образуются токсичные побочные продукты дезинфекции (ППД), в частности хлорорганические соединения (ХОС) [1-3]. Последние, при использовании традиционной технологии водоподготовки на очистительных сооружениях водопроводов, практически не удаляются и транзитом поступают в питьевую воду городских водопроводных сетей. Идентификация этих разнообразных ХОС, обладающих мутагенными и канцерогенными свойствами, установление связи между потреблением хлорированной воды населением и частотой онкологических заболеваний [4] инициировали исследования по определению и оценке фактических уровней загрязнения водопроводной питьевой воды ХОС и поиск путей минимизации их образования при хлорировании воды.

Основную группу ХОС в хлорированной питьевой воде составляют летучие тригалометаны (ТГМ), второе место занимают нелетучие компоненты (ГУК) [5]. По

данным ВОЗ, ТГМ и ГУК обладают сравнимыми канцерогенными свойствами, проявляя токсичные и мутагенные эффекты. В отличие от ТГМ, ГУК рассматриваются как более токсичные химические вещества [6]. Они также отнесены к приоритетным загрязнителям питьевой воды и для некоторых из них за рубежом установлены нормативные величины: для монохлоруксусной кислоты (МХУК) – 20 мкг/дм³, дихлоруксусной кислоты (ДХУК) – 50 мкг/дм³, трихлоруксусной кислоты (ТХУК) – 200 мкг /дм³ [7].

С 2001 года нами проводятся комплексные исследования летучих, а в последнее время и нелетучих ХОС в хлорированной воде по разным направлениям: образование, поведение, удаление, биологическое действие на организм, влияние на здоровье населения, канцерогенный риск для здоровья людей и т.д.

Целью данной работы была сравнительная гигиеническая оценка содержания летучих и нелетучих хлорорганических веществ в водопроводной питьевой воде различных городов Украины. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- установить уровни загрязнения хлорированной питьевой воды летучими и нелетучими ХОС на речных водопроводных станциях в разные сезоны года;
- определить приоритетные вещества среди выявленных в воде представителей обоих классов ХОС;
- выявить влияние отдельных факторов (сезонность, различные хлорокислители) на

уровень загрязнения водопроводной питьевой воды ХОС;

- предложит мероприятия по предупреждению либо минимизации образования ТГМ и ГУК в питьевой воде при использовании хлора в технологии водоподготовки.

Материалы и методы. Предметом исследований была хлорированная питьевая вода, отобранная в течении 2014-2015 годов на речных водопроводах гг. Киев, Запорожье, Кировоград. В г. Киеве питьевая вода (смесь днепровско-деснянско-артезианской воды) отбиралась из сетей централизованного питьевого водоснабжения (из водопроводных кранов квартир жителей) во всех административных районах города. Реагентом для очистки и обеззараживания питьевой воды на киевских водопроводах служит водный раствор хлор-газа с аммиаком (хлорамин) в соотношении 10:1. В г. Запорожье (водопровод металлургического комбината «Запорожсталь») вода исследовалась после водопроводных очистных сооружений, где для ее обеззараживания используется хлор-газ. Пробы хлорированной питьевой воды с водовода «Днепр-Кировоград», отбирались в 8 точках по пути ее транспортировки к отдельным населенным пунктам Кировоград-

щины. В качестве обеззараживающего агента при подготовке водопроводной воды использовался как жидкий хлор, так и гипохлорит натрия.

Определение 9-ти основных ГУК (моноклоруксусной, дихлоруксусной, трихлоруксусной, дихлорбромуксусной, дибромхлоруксусной, монобромуксусной, бромхлоруксусной, дибромуксусной и трибромуксусной кислот) и 7-ми соединений галогенметанового ряда (хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, дибромхлорметан, дихлорбромметан, бромформ) проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000-М», используя МП УВК 1.100-2010 «Методика выполнения измерений массовой концентрации 9 галогенуксусных кислот в питьевой воде, воде источников водоснабжения методом реакционной газовой хроматографии с электрозахватным детектированием» и ДСТУ ISO 10301:2004 «Якість води. Визначення високолетких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії» соответственно.

Результаты и их обсуждение. В питьевой воде из распределительных водопроводных сетей г. Киева среди 7-ми определяемых летучих ТГМ приоритетным является хлороформ (рисунок 1).

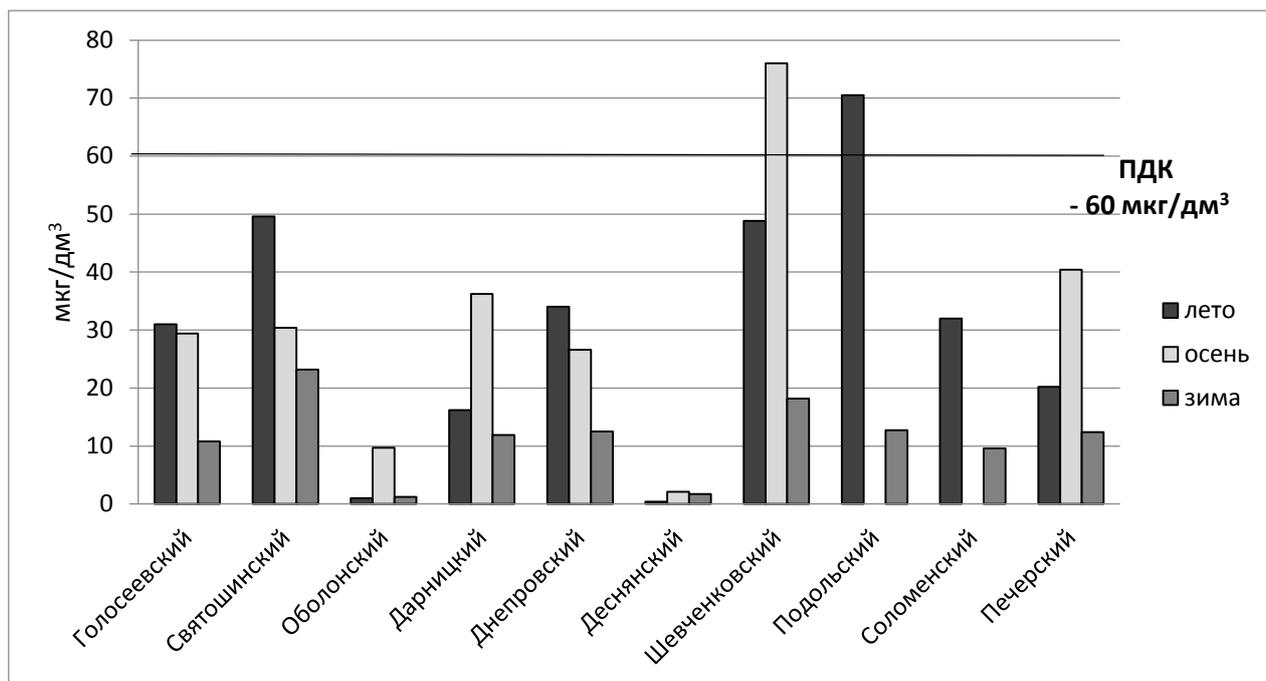


Рисунок 1. Результаты определения хлороформа в питьевой воде сетей водоснабжения районов г. Киева (средне сезонные данные).

В отдельных пробах питьевой воды вместе с хлороформом обнаруживался также дихлорбромметан, а в единичных пробах – дибромхлорметан и четыреххлористый углерод.

Низкие уровни хлороформа наблюдаются в тех районах города, где к речной питьевой воде добавляется вода из артезианских скважин. Самые высокие – в исторических районах столицы, что, вероятно, связано с дохлорированием питьевой воды перед подачей ее потребителю. Уровни хлороформа в питьевой воде во все сезоны года в основном не превышали ПДК и были наименьшими зимой. Они заметно повышались в летне-осенний период, оставаясь, однако, в большинстве проб воды, за исключением единичных, на допустимом уровне. Содержание дихлорбромметана (ДХБМ) в

питьевой воде было в пределах от 0,2 до 8,8 мкг/дм³, дибромхлорметан (ДБХМ) и четыреххлористый углерод (ЧХУ) определялись в количестве до 2,7 и до 0,23 мкг/дм³ соответственно. Уровни этих веществ в среднем были ниже нормативных величин (30, 10 и 2 мкг/дм³ соответственно) в 5-10 раз и более.

Среди девяти ГУК, определяемых в водопроводной питьевой воде, были обнаружены два вещества – монохлоруксусная и трихлоруксусная кислоты. В единичных пробах определяли также дихлорбромуксусную кислоту в концентрациях, приближенных к содержанию в воде трихлоруксусной кислоты. Результаты определения в питьевой воде МХУК, которая оказалась приоритетным веществом из числа нелетучих ХОС, представлены на рисунке 2.

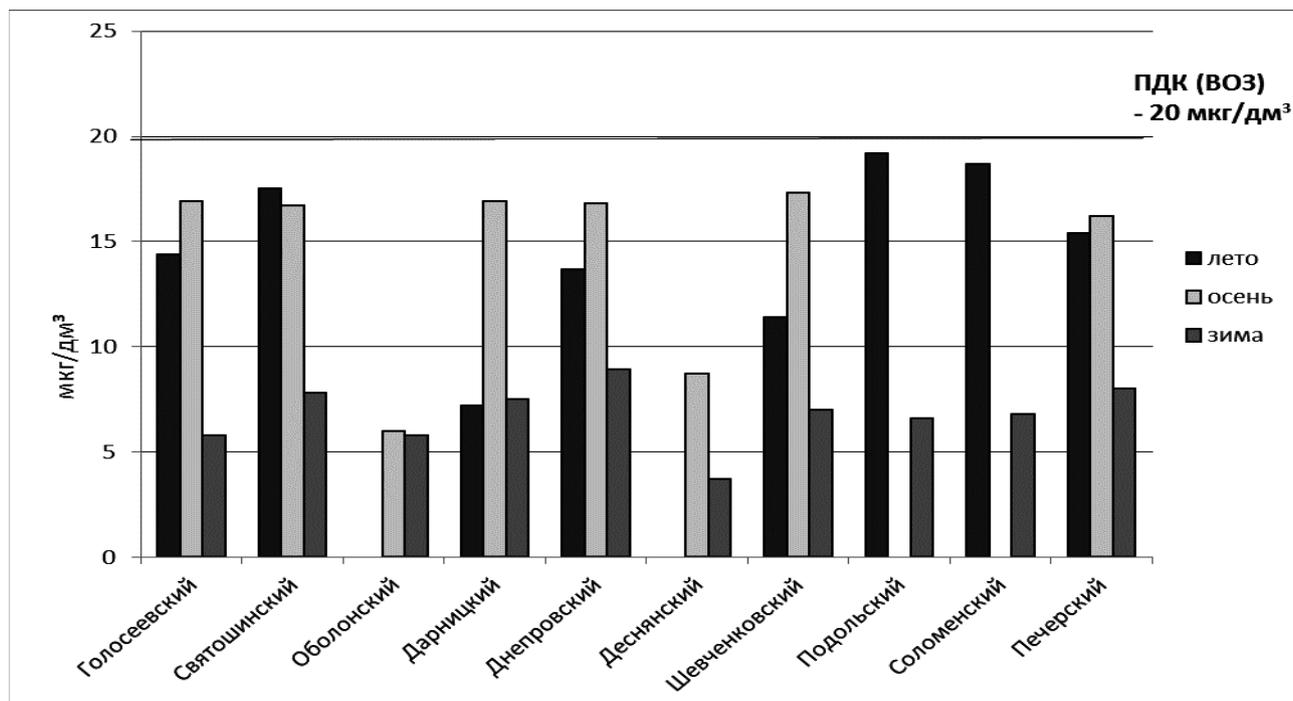


Рисунок 2. Результаты определения монохлоруксусной кислоты в питьевой воде сетей водоснабжения районов г. Киева (средне сезонные данные).

В период наблюдения ее уровни в воде составляли от 3,7 до 19,2 мкг/дм³, т.е. были ниже ПДК (20 мкг/дм³). Относительно МХУК, содержание в воде ТХУК (от 0,1 до 4,6 мкг/дм³), как и ДХБУК, было значительно ниже приоритетной кислоты и установленных для них нормативов. Обнаруживаемые в киевской водопроводной воде низкие уровни летучих и нелетучих ХОС стали

следствием замены в технологии водоподготовки на речных водопроводных станциях агрессивного хлор-газа на метод хлорирования с преаммонизацией, являющийся менее реакционно способным к образованию токсичных ХОС.

При исследовании содержания ХОС в питьевой воде водопровода Запорожского меткомбината уровни летучих и нелетучих

хлорорганических токсикантов оказались значительно выше, чем в водопроводной воде г. Киева. При использовании в технологии водоподготовки для очистки и обеззараживания днепровской воды хлор-газа, даже в относительно невысоких дозах (3-6 мг/дм³),

концентрация хлороформа в питьевой воде составляла 2 ПДК, а уровни двух ГУК: моноклоруксусной (13,2-20,7 мкг/дм³) и трихлоруксусной (4,4-18,1 мкг/дм³) кислот были в пределах нормативных величин (рисунок 3).

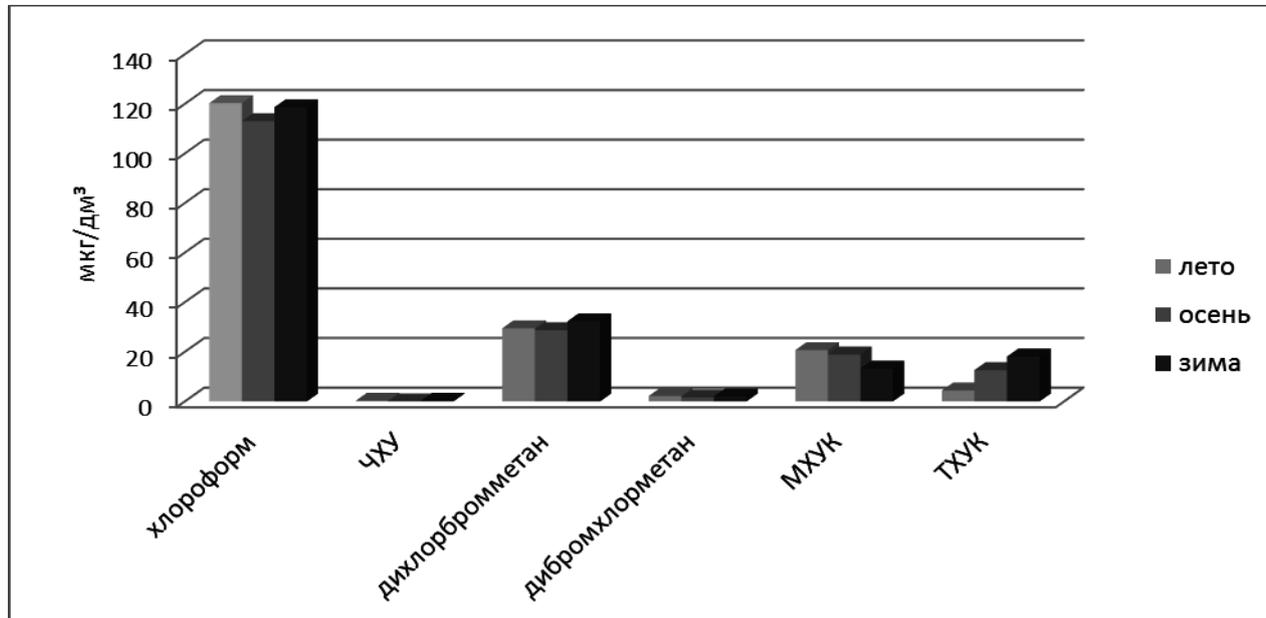


Рисунок 3. Содержание ХОС в питьевой воде водопровода Запорожского меткомбината (средне сезонные данные).

Результаты этих исследований демонстрируют неодинаковую активность хлора и хлорамина к образованию в питьевой воде ХОС: при равных дозах реагентов (по активному хлору) их образуется больше при применении хлор-газа, чем хлорамина. Это, по-видимому, связано с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом молекулярного (свободного) хлора, чем хлора, связанного с аммиаком (хлорамин), что обуславливает более интенсивное протекание реакции взаимодействия свободного хлора с органическим веществом воды, и как следствие приводит к более быстрому и большому образованию хлорорганических веществ.

Нами проводились также исследования на содержание летучих и нелетучих ХОС в питьевой воде с водовода «Днепр-Кировоград», обеспечивающего водой население г. Кировограда и прилегающих к водоводу отдельных населенных мест Кировоградщины. Подготовка питьевой воды для наполнения водовода проводится из р. Днепр в г. Светловодске на ДВС, где для очистки и

обеззараживания исходной воды применяется традиционная технологическая схема с использованием на ней в качестве дезинфектанта хлор-газа (доза первичного хлорирования – 5 мг/дм³, вторичного – 1,5 мг/дм³). На пути от г. Светловодска до г. Кировограда на водопроводных насосных станциях «Александрия», «Новопилиповская», «Дмитриевская», «Знаменка» питьевая вода перед поступлением к населению дохлорируется с использованием гипохлорита натрия (доза 1,5 мг/дм³), а в г. Кировограде – с использованием жидкого хлора (доза 1,5 мг/дм³). Население г. Светловодска обеспечивается водой с городской водопроводной очистительной станции (ВОС), где используется такая же технология водоподготовки, как и на ДВС, обеззараживание воды проводится дважды гипохлоритом натрия дозами 3-8 мг/дм³ и не более 2 мг/дм³ соответственно.

На рисунке 4 представлены результаты исследования питьевой воды на содержание летучих и нелетучих ХОС, отобранной

на днепровской водопроводной станции (ДВС, вода для водовода), на водопроводной очистительной станции (ВОС, вода для г. Светловодска) и из различных точек водовода «Днепр-Кировоград». Из приведенных данных следует, что как газообразный хлор, так и гипохлорит натрия, которые используются для подготовки питьевой воды на ДВС и ВОС соответственно, приводят к образованию токсичных ХОС, прежде всего летучих соединений, концентрация которых, в частности, по приоритетному веществу – хлороформу во всех случаях превышала допустимые уровни до 2,5 раз (81,8-160,1 мкг/дм³). В

воде постоянно обнаруживался дихлорбромметан (9,1-39,4 мкг/дм³), в существенно меньших количествах по сравнению с ним дибромхлорметан (0,4-1,5 мкг/дм³), а также в отдельных пробах четыреххлористый углерод (0,2-0,5 мкг/дм³). Среди этих летучих ХОС только дихлорбромметан в единичных пробах воды присутствовал на уровне, несколько превышающем ПДК. Уровни двух определяемых ГУК (МХУК и ТХУК) в воде после ДВС и ВОС лежат в границах 2,5-11,0 мкг/дм³ и 1,6-12,8 мкг/дм³ соответственно, не превышая рекомендуемые для них нормативные значения.

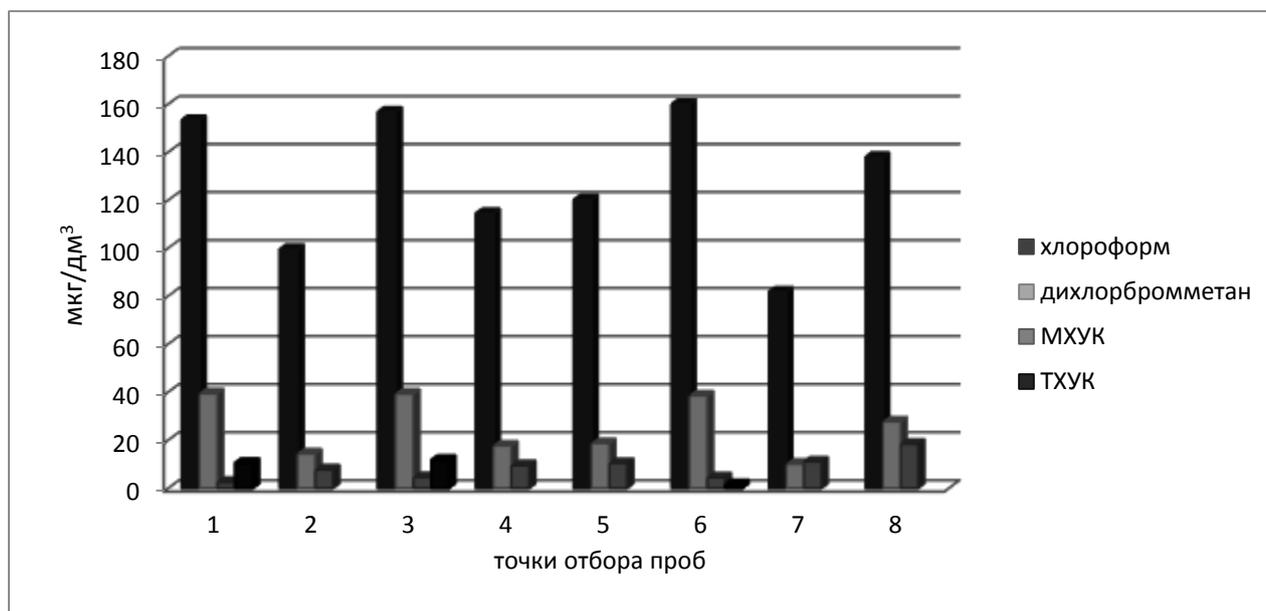


Рисунок 4. Результаты определения галогенорганических соединений в воде водовода «Днепр-Кировоград» (таб значения для каждой точки отбора проб): 1 – выход воды с ДВС; 2 – выход воды с ВОС; 3 – выход воды с насосной станции "Александрия"; 4 – выход воды с НС "Дмитриевская"; 5 – выход воды с НС "Новопилиповская"; 6 – выход воды с НС "Знаменка"; 7 – Кировоград, вход воды (Зона-1); 8 – Кировоград, выход воды (Зона-2).

В самом водоводе ХОС в питьевой воде не претерпевают каких-либо заметных изменений. Уровни в питьевой воде основных летучих (хлороформ, дихлорбромметан) и нелетучих (МХУК, ТХУК) ХОС остаются практически такими же, как и в воде, которая поступает в водовод после ДВС. Хлороформ

в воде превышает норматив в 2-2,5 раза, дихлорбромметан регистрируется в пределах норматива, а МХУК и ТХУК находятся в воде в концентрациях ниже ПДК. Это подтверждает факт, что общее количество ТГМ нельзя в полной мере использовать как индикатор ГУК [8].

Выводы

- При подготовке питьевой воды из поверхностных источников использование в технологии очистки и обеззараживания исходной воды газообразного хлора либо гипохлорита натрия во всех случаях приводит к образованию летучих и нелетучих ХОС в сопоставимых концентрациях. Приоритетным веществом из числа образованных в воде ТГМ является хлороформ, а из числа ГУК – монохлоруксусная кислота. По сравнению с ГУК, пред-

ставителів ТГМ, при рівних умовах хлорування води, утворюється більше і їх концентрації по пріоритетним для обоих класів речовинам значно вище.

- В літньо-осінній період року вміст ХОС обоих класів вище, ніж весною і зимою, що пов'язано з підвищеним вмістом в теплий період року в вихідній воді органічних речовин і необхідністю в зв'язі з цим збільшення доз хлору для досягнення потрібного якості питної води. Хлороформ, як і МХУК, в водопровідних мережах не претерпевають суттєвих змін і з питною водою поступають до споживача, тому низькі рівні ХОС зимою роблять питну воду найбільш безпечною для вживання.
- Підтверджено небезпека використання на річкових водопроводах для очищення і обеззараження вихідної води хлор-газу, який призводить до високої ступеня забруднення питної води токсичними ХОС, і її відсутність в разі заміни агресивного хлору на більш м'який хлорамін.
- Застосування методу хлорування з преамонізацією, використовуваного в водопідготовці на київських річкових водопроводах, а в останні роки і на деяких інших водопроводах, є надійним заходом по мінімізації утворення не тільки ТГМ, але і ГУК, рівень яких в водопровідній воді не несе ризику здоров'ю населення. Зменшення забруднення ХОС в водопровідній питній воді в населених пунктах, де експлуатуються одночасно річкові і артезіанські водопроводи, можливо досягти в результаті змішування їх води з різними рівнями ХОС в розподільних мережах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rook J.J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters / J.J. Rook // J. Soc. Water Treatm. Examinat. 1974. – Vol.23. – P. 234-243.
2. Rook J.J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters / J.J. Rook // Environ. Sci. Technol. 1977. – Vol.11. – №5. – P.478-482.
3. Гюнтер Л.И. Летучие галогенорганические загрязнения питьевых вод, образующиеся при водоподготовке / Л.И. Гюнтер, Л.П. Алексеева, М.С. Петрановская // Химия и технология воды. – 1985. – №5. – С. 59-64.
4. Прокопов В.А. Роль хлорированной питьевой воды в развитии онкологической патологии / В.А. Прокопов, С.В. Гуленко // Здоровье и окружающая среда: сб.научн.трудов. 2013. – Вып.22. – С. 85-89.
5. Singer P.C. Occurrence of haloacetic acids in chlorinated drinking water / P.C. Singer // Water Supply. 2002. – Vol.2. – №5. – P. 487-492.
6. Gray N.F. Drinking Water Quality: Problems and Solutions. / N.F. Gray. – Cambridge University Press, 2008. – 520 p.
7. Guidelines for Drinking-water Quality, fourth edition. – Geneva: WHO, 2011. – 541 p.
8. Malliarou E. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom / E. Malliarou, C. Collins, N. Graham [et.al.] // Water Research. 2005. – Vol.39. – №12. – P. 2722-2730.

ПОРІВНЯЛЬНА ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА ВМІСТУ ТОКСИЧНИХ ЛЕТКИХ ТА НЕЛЕТКИХ ХЛОРООРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ВОДОПРОВІДНІЙ ПИТНІЙ ВОДІ УКРАЇНИ

Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболев В.А.

В роботі наведені результати моніторингу хлорованої питної води на вміст летких (ТГМ) та нелетких (ГОК) хлорорганічних сполук з різних водопровідних станцій України, на яких для підготовки питної води з р. Дніпро використовується традиційна технологія водочистки, що відрізняється лише використанням в ній для знезараження води різних хлорвмісних агентів. Проведені аналіз та гігієнічна оцінка отриманих протягом останніх років

даних відносно забруднення водопровідної питної води токсичними ХОС. З числа ХОС обох класів визначені пріоритетні речовини та основні фактори, що впливають на їх формування. Відмічено утворення понаднормативних рівнів ТГМ, на відміну від ГОК, при використанні в процесі водопідготовки для обробки води хлор-газу. Заміна його на хлорування з преамонізацією на окремих водоочисних спорудах призвела до мінімізації утворення та надходження в питну воду ТГМ до безпечних рівнів.

**COMPARATIVE HYGIENIC CONTENT ASSESSMENT
OF TOXIC VOLATILE AND NONVOLATILE ORGANOCHLORINE
COMPOUNDS IN THE TAP DRINKING WATER OF UKRAINE**

V.A. Prokopov, Ye.A. Trush, T.V. Kulish, V.A. Sobol

This paper presents monitoring results of chlorinated drinking water content of volatile (trihalomethanes) and non-volatile (halo acetic acid) organochlorine compounds from various water plants in Ukraine with the traditional water treatment technology of Dnipro water, that differs only in using different chlorinated water disinfection agents. The analysis and hygienic evaluation of the recent years data, regarding drinking water contamination with toxic organochlorine compounds, has been conducted. Among the both classes of organochlorine compounds we identified the priority substances and the main factors affecting their formation. We marked the formation of abnormal trihalomethanes levels, in contrast to the halo acetic acid, when used the chlorine gas in water treatment. Its replacement for chlorination of preamonization on specific water treatment plants led to the minimization of trihalomethanes formation and flow into the drinking water to safe levels.

УДК 61.614.7: 644.6 (477)

**ПРОБЛЕМА ЯКОСТІ ДООЧИЩЕНОЇ ПИТНОЇ ВОДИ
В УМОВАХ СІЛЬСЬКИХ НАСЕЛЕНИХ ПУНКТІВ
ДНІПРОПЕТРОВСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

Григоренко Л.В.

ДЗ "Дніпропетровська медична академія МОЗ України", м. Дніпропетровськ

Актуальність. В Україні недосконалість застарілих традиційних водоочисних технологій, що використовуються на річкових водопроводах країни, практично повна відсутність на артезіанських водопроводах систем кондиціонування води, а також незадовільний технічний стан водопровідних мереж ускладнюють отримання та надходження до населення якісної питної води [1]. На думку Прокопова В.О. та співавт. [2], в усьому світі перспективним напрямом вважається доочищення питної води за допомогою водоочисних систем побутового або колективного призначення. Оскільки впровадження колективних фільтрів проходить повільно, на думку фахівців доцільно продов-

жувати використовувати побутові водоочищувачі [3].

Обширне використання водних ресурсів призводить до висушування резервуарів – джерел водопостачання та погіршення якості питної води. Ця проблема актуальна і для країн ближнього зарубіжжя, та є особливо гострою для резервуарів застійних озер в безводній частині Казахстану [4]. Фахівцями з геоєкології вивчалась зміна мінералізації резервуару озера Алаколь протягом 50 річного періоду [5]. В результаті дослідження доведено, що в озерах Алаколь мінералізація води в резервуарі водопостачання зміниться з 11 до 12,7-17,4%, тобто об'єм води буде збільшений на 15-58% від початкового рівня,