

К вопросу гигиенической оценки содержания хлорорганических соединений в питьевой воде

В.Ю. Вишневецкий, В.С. Ледяева

*Южный федеральный университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения*

Аннотация: В связи с отсутствием экспериментально подтвержденных данных того, что хлороформ в воде после кипячения или отстаивания не исчезает, а лишь переходит в другие виды химических соединений, рассматривается целесообразность использования кипяченной, а лучше отстоянной не менее 6 и не более 24 часов воды для уменьшения отрицательного влияния хлороформа. Выполнено определение качества питьевой воды по содержанию хлороформа в разводящей сети водоочистных сооружений, наблюдение за изменением концентрации хлороформа в результате отстаивания и кипячения, а также рассмотрены методы борьбы с хлорорганическими соединениями в питьевой воде. Задача по исключению возможности образования хлорорганических соединений в процессе подготовки питьевой воды может быть решена наиболее эффективно посредством: сокращения содержания органических соединений в исходной воде за счет предварительной ее очистки до ввода в нее хлора; исключения из схемы подготовки питьевой воды применения хлора и хлорсодержащих реагентов.

Ключевые слова: хлорорганические соединения, хлороформ, питьевая вода, обеззараживание питьевой воды.

Одной из наиболее актуальных проблем современной химии и экологии является выяснение эколого-токсикологического состояния природных водных объектов, в частности, Таганрогского залива Азовского моря. Он обладает статусом рыбохозяйственного водоема высшей категории и имеет довольно высокий рекреационный потенциал, а значит, включает в себе большой интерес как объект исследования и мониторинга окружающей среды.

Донные осадки (донные отложения) – минеральные вещества, отложившиеся на дне океанов, морей, озёр, рек в результате физических, химических и биологических процессов.

Донные отложения отбирают для определения характера, степени и глубины проникновения в них загрязняющих веществ, изучения

закономерностей процессов самоочищения, выявления источников вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенного фактора на водные экосистемы.

Способ отбора проб донных отложений выбирают в зависимости от свойств определяемых веществ и поставленной задачи [1, 2]. Для оценки сезонного поступления загрязняющих веществ и их поверхностного распределения в донных отложениях пробы отбирают из верхнего слоя, а при исследовании распределения загрязняющих веществ по годам донные отложения отбирают послойно. Отбор таких проб обязателен в местах максимального накопления донных отложений (места сброса сточных вод и впадения боковых потоков, приплотинные участки водохранилищ), а также в местах, где обмен загрязняющими веществами между водой и донными отложениями наиболее интенсивен (судоходные фарватеры рек, перекаты, участки ветровых волнений и др.). При оценке влияния сточных вод на степень загрязненности донных отложений и динамики накопления загрязняющих веществ в них пробы отбирают выше и ниже места сброса в характерные фазы гидрологических режимов изучаемых водных объектов [3].

Таганрогский залив – расположен в северо-восточной части Азовского моря и является его крупнейшим и наиболее изолированным заливом. Таганрогский залив отделён от моря косами Долгой и Белосарайской. Длина залива составляет около 140 км, ширина у входа 31 км. Таганрогский залив мелководнее, чем Азовское море и имеет очень ровный рельеф дна. Его средняя глубина составляет 4,9 м, объём 25 км³. Площадь Таганрогского залива 5600 км². Как правило, замерзает с декабря по март, хотя в мягкие зимы может почти не замерзать совсем. Для залива характерны шееобразные течения с суточным периодом, направленные днем к реке, а ночью в море,

многорукавную дельту, площадь которой 540 км². Другие реки, впадающие в Таганрогский залив, практически не влияют на гидрологический режим залива. Средняя глубина залива составляет около 5 м, наибольшая глубина 10-11 м отмечается у выхода из залива, вершина залива характеризуется глубинами около 1 м. Дно залива активно понижается от дельты р. Дон в сторону моря, средний уклон дна составляет 0,06 %. Восточная часть Таганрогского залива, как и вся территория моря, испытывает опускание со скоростью 1-2 мм/год. Область интенсивной аккумуляции расположена в восточной и юго-восточной частях Таганрогского залива, где осаждаются выносимый Доном взвешенный материал. Зона устойчивого размыва локализована у Ейского полуострова.

В этой зоне динамика наносов определяется формированием материала абразии за счет деятельности прибойного потока в приурезовой зоне, перемещением продуктов разрушения вдоль берега, суммарным действием прибойного потока и вдольбереговых течений, а также перемещением частиц от берега и отложением их в зоне аккумуляции. Особенностью современной динамики берегов является преобладание абразии и локальный характер аккумуляции. Размыву подвержены не только коренные берега, но и аккумулятивные формы. Донные отложения в основном представлены глинистым илом, алевроитовым илом, илистым песком и песком.

По распределению ионного состава солей Таганрогский залив принято делить на три района: VII (западный) – от выхода в море до линии коса Кривая – коса Ейская; далее до линии коса Беглицкая – Порт-Катон простирается VIII (центральный) район; и от Порт-Катона до морского края дельты – IX (восточный).

В Таганрогский залив впадают реки Дон, Кальмиус, Миус и Ея. Основной причиной возникновения течений является ветер, вызывающий течения, в основном, смешанного типа: непосредственно от воздействия

ветрового поля на воду, так и образующиеся после сгонно-нагонного перемещения водных масс (компенсационного типа). Стоковые течения заметны только при штилевой погоде или ледовом покрове.

Исходная вода в районе водозаборов богата органическими соединениями. Окисляемость фиксируется в пределах 7–13 мг O₂/дм³. В связи с использованием для водоподготовки хлора возникает проблема качества питьевой воды, касающаяся повышенного содержания хлороформа и других хлорорганических соединений, образующихся при взаимодействии хлора с органикой воды. Широкому распространению хлора в технологиях водоподготовки содействует его высокая эффективность как окислителя и способность длительное время консервировать уже очищенную воду. Известно, что около 80% общего количества хлорорганических соединений составляет хлороформ.

Хлороформ (трихлорметан) – органическое химическое соединение с формулой CHCl₃. В нормальных условиях является бесцветной летучей жидкостью с эфирным запахом и сладким вкусом. Практически не растворим в воде, смешивается с большинством органических растворителей. Не горюч. По санитарно-токсикологической шкале вредности относится ко 2 классу опасности – высокоопасные соединения. Оказывает подавляющее действие на ЦНС, постоянное действие хлороформа может вызвать заболевание печени и почек, также оказывает аллергическое, канцерогенное действие.

Загрязненная хлорорганическими соединениями вода провоцирует большое количество заболеваний, причем опасность представляет не только употребление водопроводной воды при питье, но и во время принятия душа или ванны. Поэтому при рассмотрении проекта реконструкции водоочистных сооружений санэпидемслужба поставила вопрос о решении проблемы снижения содержания хлорорганических соединений в питьевой воде. При реконструкции сооружений выполнены технологические изменения узла

обеззараживания воды, построена новая хлордозаторная, внедрено вторичное хлорирование, построен новый узел аммонизации воды. Подача рабочего раствора (1–5%) в точку ввода осуществляется насосами-дозаторами. Выдержан временной интервал 1–3 минуты перед вводом хлора на первичном этапе, обеспечивается смешение реагента с водой.

В качестве реагента применен сульфат аммония – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, с активной частью по аммиаку 25%. С внедрением преаммонизации в 2–3 раза снижена концентрация хлороформа в питьевой воде, улучшилось качество воды в разводящей сети. Учитывая полученный положительный результат на водоочистных сооружениях, горсанэпидстанция поставила вопрос о необходимости внедрения преаммонизации.

В работах [1, 2] разработана система для экологического мониторинга вод Таганрогского залива, использованная для сбора данных. В период с июня по август 2011 года в разводящей сети водоочистных сооружений отобрано 8 проб питьевой воды.

Каждая проба проанализирована лабораторией горСЭС в 6 этапов в параллельных исследованиях. При отборе проб определяли содержание суммарного остаточного хлора в воде.

1-й этап – исследования воды через 2 часа после отбора (транспортирование в плотно закрытой таре);

Таблица 1. Данные по забору проб

Дата отбора	№ пробы	Температура, С°	Давление, мм.рт.ст	Влажность, %
08.06.2011	1	+31	753	45
22.06.2011	2	+22	758	67
01.07.2011	3	+21	751	83



14.07.2011	4	+32	756	49
21.07.2011	5	+24	750	67
28.07.2011	6	+29	754	46
04.08.2011	7	+24	754	56
16.08.2011	8	+26	750	91

2-й этап – исследования воды после кипячения в открытой таре 3 минуты;

3-й этап – исследования воды после кипячения в закрытой таре;

4-й этап – исследования воды после отстаивания в течение 2 часов в открытой таре;

5-й этап – исследования воды после отстаивания в течение 6 часов в открытой таре;

6-й этап – исследования воды после отстаивания в течение 24 часов в открытой таре.

В исследуемых пробах через 2 часа после отбора фиксировали превышение ПДК хлороформа в среднем в 2–4 раза.

В этот же период ведомственной лабораторией так же осуществлялся контроль питьевой воды по аналогичной схеме. Также регистрировали превышения ПДК по хлороформу. Вопрос завышенных концентраций этого вещества стоит не только в городе Таганроге. По данным санэпидстанции в 50–58% проб наблюдается превышение ПДК от 2 до 4 раз.

В работе использовали метод газовой хроматографии. Измерения проводили на современном высокоточном газовом хроматографе «Кристалл 2000М» согласно методических указаний с использованием компьютерной программы для обработки результатов. Приобретение и ввод в эксплуатацию этого прибора дало возможность с полной уверенностью говорить о проблеме наличия превышений по хлороформу.

Принцип методики состоит в том, что пробу воды термостатируют в герметично замкнутом пространстве и анализируют газовую фазу газохроматографическим методом с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ).

Наиболее простым и в то же время надежным способом нахождения малых концентраций хлороформа является анализ равновесной фазы. При этом осуществляется концентрирование компонентов благодаря тому, что при нагревании пробы воды равновесный пар обогащается летучими примесями.

Граница определения в воде хлороформа – 0,005 мг/дм³. ПДК хлороформа в воде – 0,06 мг/дм³.

При отстаивании в течение 2 часов исходная концентрация хлороформа в пробах уменьшилась на 10–20%;

При отстаивании в течение 6 часов исходная концентрация хлороформа уменьшилась на 40%;

При отстаивании в течение 24 часов исходная концентрация уменьшилась на 60–75%;

При отстаивании пробы №8 уменьшение исходной концентрации происходило быстрее, чем при отстаивании остальных проб. Возможно, в этом случае играет роль высокая температура и высокая влажность воздуха.

При кипячении в закрытой таре исходная концентрация хлороформа снизилась до уровня 1/6 ПДК.

При кипячении в открытой таре в течение 3 минут концентрация хлороформа составила меньше границы определения методики (менее 0,005 мг/дм³)

С целью улучшения качества питьевой воды, которая подается населению, по санитарно-химическим показателям на базе городской

санэпидстанции проведено совещание с ведомственной службой, потребованы разработки конкретных мероприятий с указанием сроков.

Задача по исключению возможности образования хлорорганических соединений в процессе подготовки питьевой воды может быть решена наиболее эффективно посредством: сокращения содержания органических соединений в исходной воде за счет предварительной ее очистки до ввода в нее хлора; исключения из схемы подготовки питьевой воды применения хлора и хлорсодержащих реагентов. Если первый способ (технически выполнимый) представляется чрезвычайно дорогостоящим, то второй вполне реален и является перспективным.

Исключение первичного хлорирования требует внедрения других методов, обеспечивающих высокую степень инаktivации вирусов и бактерий при полном отсутствии побочных токсичных продуктов, а также в комплексе с остальными технологическими элементами очистки и вторичным обеззараживанием, гарантирующим качество питьевой воды по микробиологическим показателям. При этом эффективность коагуляционной обработки воды должна оставаться высокой.

В качестве одного из наиболее реальных и высокоэффективных методов, позволяющих отказаться от первичного хлорирования полностью или частично, рекомендуется озонирование. Озонирование, являясь эффективным окислительным методом, позволяющим обеспечивать барьерную роль очистных сооружений водопровода по отношению к хлорорганическим и прочим органическим соединениям, обладает существенными недостатками, которые характерны для любого окислительного метода:

✓ эффективность озонирования зависит от физико-химического состава обрабатываемой воды (мутности, цветности, рН, щелочности) и

может как улучшить процесс коагуляции, так и осложнить его, что затрудняет процесс оптимизации очистки воды в целом [4];

✓ механизм воздействия озона на содержащиеся в воде органические соединения не создает условий для их полного уничтожения, а видоизменяет их с образованием других органических веществ, которые могут оказать отрицательное воздействие на здоровье человека, а содержание их в питьевой воде нормируется [5];

✓ известно также явление интенсификации в разводящих сетях водопровода повторного роста болезнетворных микроорганизмов, источником которого служат биоразлагаемые органические соединения, образующиеся в процессе озонирования;

✓ озон в обслуживании более опасный токсичный ингредиент, чем хлор, он усиливает процессы коррозии, может взрываться, требует подготовленного обслуживающего персонала и специальных мер безопасности.

Практическое внедрение озонирования в очистные сооружения водопровода требует их существенной реконструкции в части введения в готовую гидравлическую схему движения воды контактной камеры для смешения озоновоздушной смеси с обрабатываемой водой. При этом возникает необходимость подкачки общего потока обрабатываемой воды или значительно усложняется строительная конструкция контактной камеры.

Существует также проблема дополнительной утилизации растворенного озона перед поступлением обработанной озоном воды в открытые емкостные сооружения, расположенные в помещениях очистных сооружений.

Технологическая схема озонирования, имеющая большое количество различных технических операций (компримирование воздуха, его осушка и охлаждение, генерация озона, транспортировка озоновоздушной смеси, ее

смешение с обрабатываемой водой, разложение избыточной озонозвоздушной смеси, выпуск остаточного количества в атмосферу), требует, особенно для крупных очистных сооружений, строительства дополнительных зданий и сооружений, а также значительных производственных площадей. Необходимы вспомогательные устройства и сооружения, обеспечивающие подготовку и подачу охлаждающей (в том числе низкотемпературной) воды для озонаторов, компрессоров и установок осушки воздуха, обеспечение проектируемых сооружений внешними электро- и теплоснабжением.

В целях повышения эффективности изъятия из воды специфических органических загрязнений, а также для задержания образующихся в процессе озонирования органических продуктов рекомендуется схема, сочетающая озонирование с последующей сорбционной доочисткой на фильтровальных сооружениях с активными гранулированными углями [4]. Подготовка питьевой воды с использованием озонирования и сорбции требует значительных капитальных вложений, составляющих до 60 % стоимости очистных сооружений водопровода [6], и больших эксплуатационных расходов, связанных с высокой энергоемкостью процесса озонирования, а также на обеспечение вспомогательных операций подготовки и подачи озонозвоздушной смеси. Применение сорбционных угольных фильтров требует периодической регенерации гранулированных активных углей, что связано с организацией перемещения больших количеств грузочного материала. На крупных очистных сооружениях это трудно реализуется и ведет к значительным эксплуатационным затратам.

Учитывая вышеизложенное, актуальной является проблема выявления альтернативного озонированию и хлорированию метода обеззараживания воды, позволяющего одновременно решить проблему исключения образования хлорорганических соединений. Весьма перспективной в этом отношении представляется технология обеззараживания воды

ультрафиолетовым излучением, бурно развивающаяся в последнее десятилетие в странах Европы, США и Канаде.

Внедрение УФ-комплексов в технологические схемы подготовки питьевой воды вместо первичного хлорирования позволяет решить проблему продуцирования хлорорганических соединений и обеспечить необходимую технологическую надежность сооружений водопровода [7].

Принципиальным преимуществом УФ-технологии перед окислительными методами является отсутствие влияния на физико-химические показатели обрабатываемой воды при высоком вируцидном и бактерицидном действии (более эффективном, чем при хлорировании).

В настоящее время создано эффективное отечественное УФ-оборудование, имеющее высокие технико-экономические и эксплуатационные показатели и позволяющее применять УФ-технологии на средних и крупных коммунальных объектах. При этом, как правило, ввод комплексов УФ-обеззараживания в действующие очистные сооружения обеспечивается без значительных строительно-монтажных работ и не требует строительства отдельных зданий.

Следует, однако, иметь в виду, что в этом случае гарантированное качество питьевой воды обеспечивается при отсутствии в исходной воде содержания специфических органических загрязнений в количестве, требующем применения окислительных либо окислительно-сорбционных методов (выше ПДК).

Примером исключения образования хлорорганических соединений в питьевой воде при замене первичного хлора на УФ-излучение являются очистные сооружения водопровода Автозаводского района г. Тольятти, на которых в 1996 г. внедрен комплекс УФ-излучения из четырех установок типа УДВ-1000/288 на одной из технологических цепочек подготовки воды питьевого качества производительностью 102 000 м³/сут.

В то же время не наблюдалось образования хлорорганических соединений в цепочке с обработкой воды ультрафиолетовым излучением без ввода хлора. Полученные результаты наглядно подтверждают реальную возможность исключения образования хлорорганических соединений в питьевой воде при замене первичного хлорирования на УФ-излучение, что рекомендовано для повышения барьерной роли действующих очистных сооружений водопровода. При ухудшении качества исходной воды по специфическим органическим загрязнениям возможно применение в сочетании с УФ-излучением сорбционного метода с вводом в смесители очистных сооружений порошкообразных активных углей, что позволяет многократно снизить концентрацию хлорорганических соединений. Совмещение технологии УФ-излучения с сорбционным методом перспективно и при высокой загрязненности исходной воды другими органическими загрязнениями.

Выявлена возможность решения проблемы исключения образования хлорорганических соединений в питьевой воде посредством внедрения в традиционные схемы водоподготовки вместо первичного хлорирования комплексов УФ-облучения. В первую очередь, это решение применимо для очистных сооружений, использующих в качестве исходной воду поверхностных источников с небольшим содержанием специфических органических загрязнений. Экспериментально установлено и обоснована возможность внедрения метода УФ-обеззараживания в сочетании со сорбционным методом для обеспечения необходимого качества питьевой воды при превышении содержания в исходной воде специфических органических загрязнений нормативных (для питьевой воды) значений.

В связи с отсутствием на сегодня экспериментально подтвержденных данных того, что хлороформ в воде после кипячения или отстаивания не исчезает, а лишь переходит в другие виды химических соединений, очевидна

целесообразность использования кипяченной, а лучше отстоянной не менее 6 и не более 24 часов воды для уменьшения отрицательного влияния хлороформа.

Проблема несанкционированных сбросов неочищенных стоков через ливневый коллектор в воды Таганрогского залива Азовского моря в районе села Петрушино является предметом надзорных проверок как органов прокуратуры, так и контролирующих органов на протяжении уже нескольких лет. Однако до недавнего времени конкретного решения она не имела, в том числе в связи с отсутствием средств на строительство очистных сооружений.

Проведенная нами проверка показала, что проблема не только в отсутствии самих очистных сооружений, но и в том, что не была проведена инвентаризация сетей ливневой канализации, не зарегистрировано право собственности муниципалитета на нее. А это мешает контролировать пользователей системы и позволяет хозяйствующим субъектам несанкционированно использовать ее для сброса своих неочищенных стоков.

Литература

1. Вишневецкий В.Ю., Ледяева В.С., Старченко И.Б. Принципы построения системы экологического мониторинга водной среды // Известия ЮФУ. Технические науки. - Ростов-на-Дону: Изд. ЮФУ, 2012. - № 9 (134). - С. 195-200.
2. Вишневецкий В.Ю., Старченко И.Б. Информационная система мониторинга экологического состояния водной биосреды. // Известия ТРТУ. Тематический выпуск. Таганрог: ТРТУ, 2000. № 4(18). С. 164-165.
3. Вишневецкий В.Ю., Старченко И.Б. Модель дисперсии загрязняющих веществ в реке // Известия ТРТУ. - 2006. - № 11 (66). - С. 178-180.



4. Кобрина В.Н. Химические методы подготовки воды. - М., 1996. - 132 с.
5. Овчинников А.В. Гигиеническая оценка современных методов обеззараживания воды // Гигиена и санитария. - 2001. -№1. - С. 2-7.
6. Мосин О.В. Использование озона в водоподготовке. - Сантехника, отопление, кондиционирование. 2011. № 9 (117). С. 40-43.
7. ГОСТ Р 53491.1-2009 Бассейны. Подготовка воды. Часть 1. Общие требования (DIN 19643-1:1997).

References

1. Vishneveckij V.Ju., Ledjaeva V.S., Starchenko I.B. Izvestija JuFU. Tehnicheskie nauki. - Rostov-na-Donu: Izd. JuFU, 2012. № 9 (134). pp. 195-200.
2. Vishneveckij V.Ju., Starchenko I.B. Izvestija TRTU. Tematiceskij vypusk. Taganrog: TRTU, 2000. № 4(18). pp. 164-165.
3. Vishneveckij V.Ju., Starchenko I.B. Izvestija TRTU. 2006. № 11 (66). pp. 178-180.
4. Kobrina V.N. Himicheskie metody podgotovki vody. [Chemical methods of water]. M., 1996. 132 p.
5. Ovchinnikov A.V. Gigiena i sanitarija. 2001. №1. pp. 2-7.
6. Mosin O.V. Santehnika, otoplenie, kondicionirovanie. 2011. № 9 (117). pp. 40-43.
7. GOST R 53491.1-2009 Bassejny. Podgotovka vody. Chast' 1. Obshhie trebovanija. [Pools. Water treatment. Part 1: General requirements]. (DIN 19643-1:1997).