

А. И. Юхно, Н. К. Плуготаренко

(Южный федеральный университет; e-mail: a.bachmackaja@gmail.com)

АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Исследование направлено на повышение уровня экологической безопасности процесса водоподготовки. В данной работе установлены зависимости количественного влияния дозы хлора и аммонизации на концентрации хлороорганических соединений, образующихся в результате обеззараживания воды. Кроме того, выявлены взаимосвязи роста численности микроорганизмов от температурного режима и показана эффективность хлорирования.

Ключевые слова: хлорирование, питьевая вода, канцерогенные вещества, экологический риск, обеззараживание, водоподготовка.

Учитывая современный уровень требований к качеству воды водоисточников и питьевой воды, эколого-производственный мониторинг приоритетных загрязнителей воды и источников образования побочных продуктов водоподготовки весьма актуален, поскольку является основой для выработки технологических решений по повышению барьерных функций водоочистных сооружений и снижению уровня образования побочных продуктов [1].

Контроль качества вод, будучи системой оперативного наблюдения за водно-экологической безопасностью, ориентирован на обнаружение подобных событий. Однако измерения качества здесь осуществляются дискретно, тогда как концентрация загрязняющих веществ меняется непрерывно [1]. Нормативные требования к качеству питьевой воды включают целый ряд контролируемых показателей по токсичным органическим соединениям, в том числе хлороорганическим. Очистные сооружения на станциях водоочистки, обеспечивающие подготовку качества питьевой воды по схеме "коагулирование – отстаивание – фильтрование", не создают необходимого барьера для попадания в питьевую воду соединений, которые, возможно, сами по себе не представляют опасности, но являются исходными веществами для образования хлороорганических соединений.

В связи с этим, при обеззараживании воды методом хлорирования большое значение имеет выбор оптимальной дозы активного хлора. В данной работе проведён анализ динамики дозировки хлора на станциях водоподготовки в зависимости от сезонности. Кроме того, отслеживались изменения показателей остаточного хлора в течение года.

Для выявления зависимости концентраций образования хлороорганических соединений от дозы хлора, проведён анализ по лабораторному хлорированию природной воды с предшествующей аммонизацией. Необходимая доза рассчитывалась исходя из хлорпоглощаемости воды и определения остаточного хлора, который, в свою очередь, является показателем достаточности принятой дозы хлора. Параллельно проводился аналогичный анализ этой же пробы, но без предварительной аммонизации.

После того, как пробы природной воды подверглись лабораторному обеззараживанию, в том числе, при увеличении дозы в 2 и 3 раза, проведён анализ методом газожидкостной хроматографии каждой из проб с целью выявления степени влияния дозы хлора и аммонизации на концентрацию хлорорганических соединений.

На рис. 1 представлена одна из полученных в результате исследования хроматограмм, на которой видны зарегистрированные в ходе хроматографического анализа пики идентифицированных органических соединений, таких как хлороформ, *дибромхлорметан (ДБХМ)*, *бромдихлорметан (БДХМ)* и бромоформ.

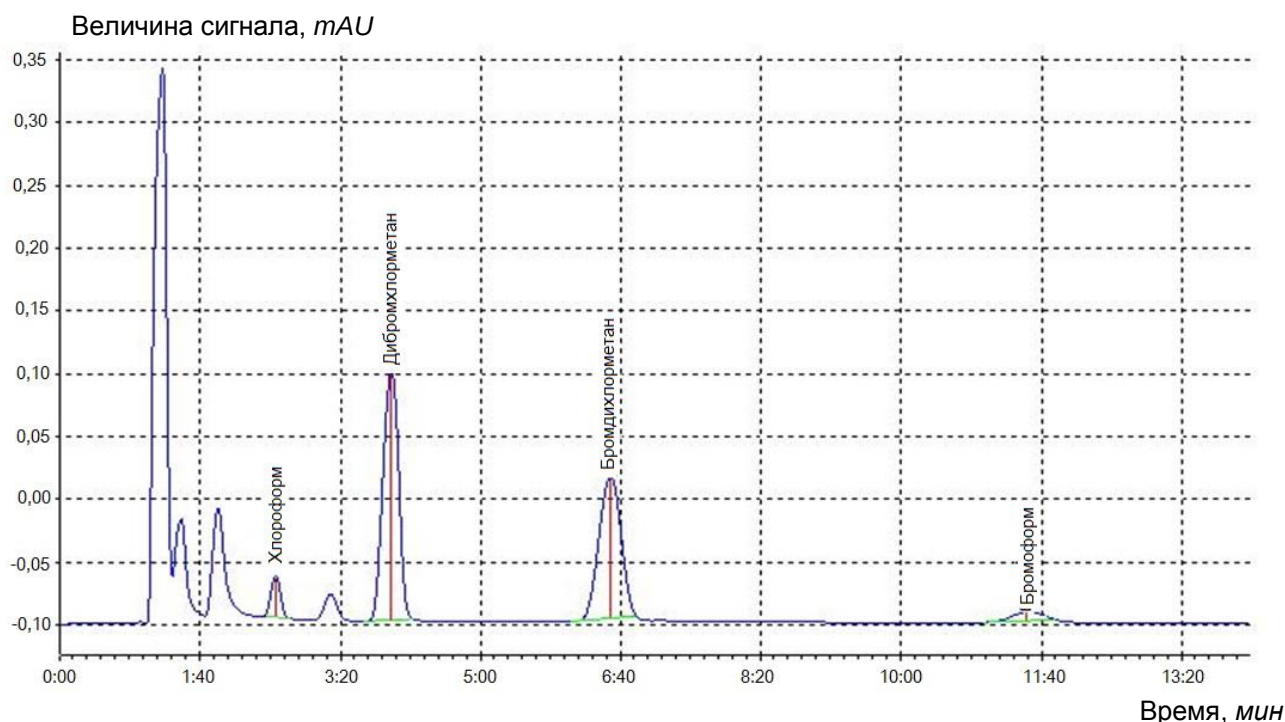


Рис. 1. Хроматограмма питьевой воды, подвергнутой обеззараживанию

Проведённый анализ показал, что рост концентраций хлорорганических соединений действительно идёт с увеличением дозы хлора (рис. 2), но зависимость нелинейная. Кроме этого, лабораторный эксперимент позволил отразить эффективность аммонизации. Выявлено, что при одной и той же дозировке хлора в пробах без предварительной аммонизации концентрации хлорорганических соединений превосходят в несколько раз концентрации в пробах, в которых аммонизация была проведена (рис. 3).

На графиках, представленных на рисунках, видно, что превышение **ПДК (предельно допустимых концентраций)** наблюдается только в опытах без предварительной аммонизации и с увеличением дозы свыше полутора раз. Но в работе [2] обосновано, что, несмотря на то, что содержание канцерогенных веществ в водопроводной воде не превышает ПДК, риски для таких соединений могут превышать предельно допустимый риск для здоровья человека.

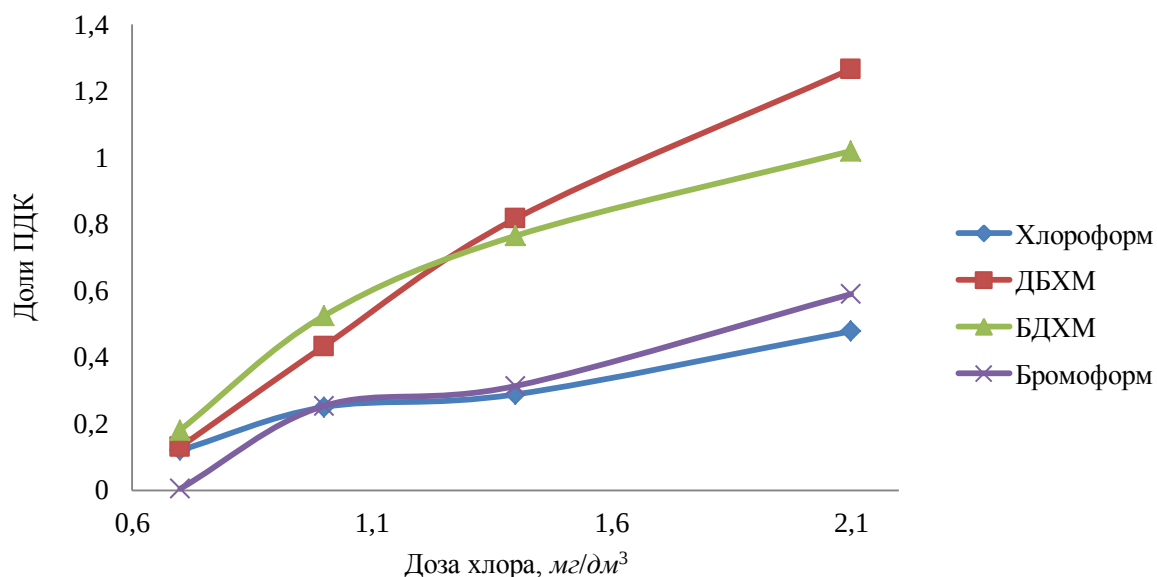


Рис. 2. Зависимость концентраций хлорорганических соединений в долях ПДК от дозы хлора в питьевой воде (с аммонизацией)

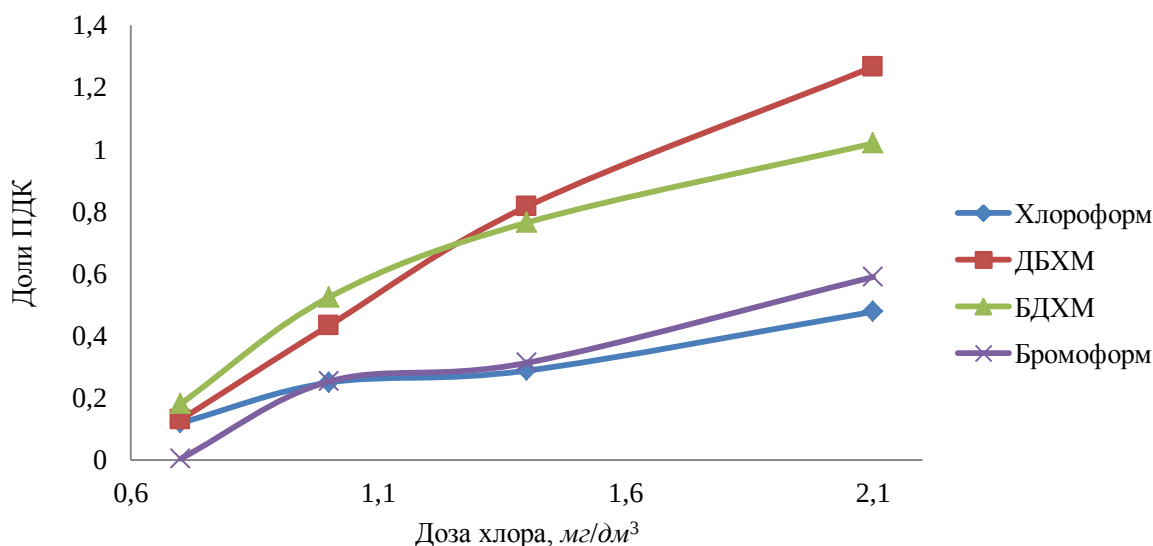


Рис. 3. Зависимость концентраций хлорорганических соединений в долях ПДК от дозы хлора в питьевой воде (без аммонизации)

Обнаружено, что при увеличении дозы хлора свыше 2-х раз, показатель остаточного хлора остаётся практически постоянным, а концентрации хлорорганических продуктов реакций продолжают расти. Аналогичный эффект наблюдается как в опытах с аммонизацией, так и исключая её. Учитывая, что контроль качества природных вод необходимое звено управления водными ресурсами, а осуществляется он относительно значения остаточного хлора, необходимо учитывать обнаруженную специфику данного показателя в процессе водоподготовки [3].

Отслеживание динамики остаточного хлора в аналитических лабораториях позволит получить сведения о качестве природных вод и, при помощи статистических методов, позволит его прогнозировать. Данная работа необходима для выявления более точной дозы хлора и сокращения образования хлорорганических соединений.

При обеззараживании воды большое значение имеет правильный выбор дозы активного хлора. Для этого берут такое количество хлорной извести, которое способно обеспечить хороший бактерицидный эффект и наличие в воде 0,8-1,2 мг/л остаточного хлора после 30-ти минутного контакта воды с хлором летом и 1-2 ч зимой [4].

В ходе исследования отслеживалась динамика приведённой дозы хлора в зависимости от сезона года (рис. 4.). Приведённой дозой авторы называют отношение применяемой дозировки хлора к объёму хлорированной воды. Данное исследование проводилось на основе ежечасно фиксируемых данных одной из станций водоподготовки.

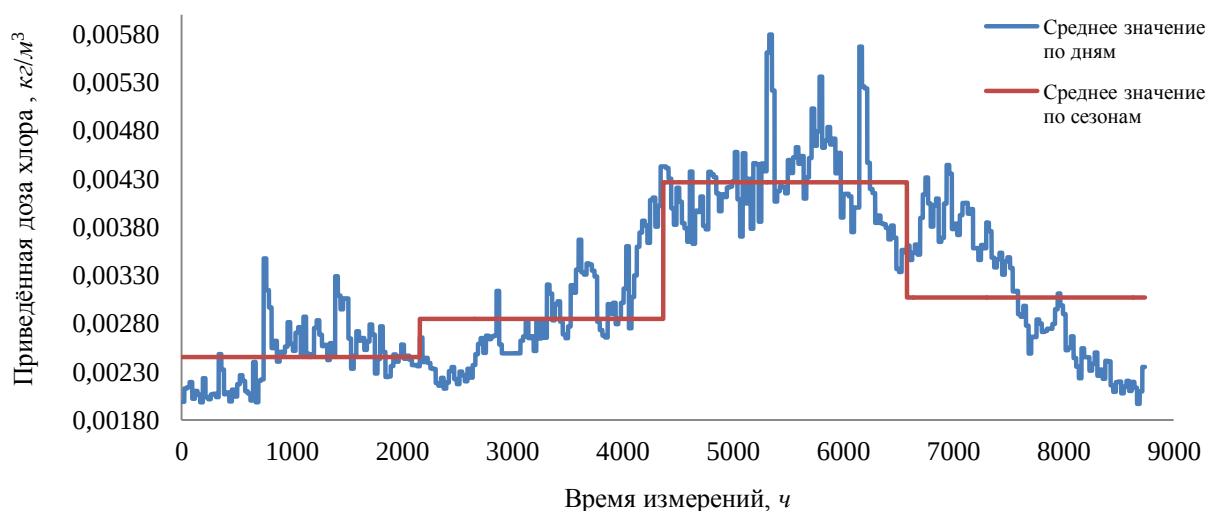


Рис. 4. Динамика приведённой дозы хлора в течение года

Аналогичным образом отслеживалась динамика изменения остаточного хлора на стадии водоподготовки. Колебания концентрации общего остаточного хлора находилось в пределах от 0,8 до 2,5 мг/л. Зависимость неоднородна и наблюдаются отклонения от оптимальных значений. Перехлорирование наблюдается в основном в летние периоды, что вызвано цветением рек и высоким ростом микроорганизмов из-за повышения температуры воды.

Разнообразие образующихся галогенорганических соединений связано с различием физико-химических характеристик воды и параметров процесса водоподготовки на водопроводных сооружениях [5-7]. В летнее время наблюдается более высокие концентрации **тригалогенметанов (ТГМ)**, так как при росте температуры скорость взаимодействия свободного хлора с органическим веществом возрастает. Скорость роста концентрации ТГМ летом также была выше, чем зимой.

Существенное значение для формирования ТГМ имеет доза хлора, которую в тёплое время года обычно повышают из-за повышенного риска повторного микробиологического загрязнения воды. В ряде изученных исследований показано, что количество образующихся хлорорганических соединений прямо пропорционально дозе введённого хлора [8].

В ходе работы был проведён эксперимент по определению в воде общего числа мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (**ОМЧ – общее микробное число**), способных образовывать колонии на питательном агаре. На рис. 5 и 6 показана зависимость ОМЧ от температуры и разбавления до и после хлорирования соответственно. Эксперимент проводился с целью выявления влияния температуры и отстаивания рост микроорганизмов в речной воде и на эффективность хлорирования. Эксперимент повторялся как до хлорирования пробы, так и после.

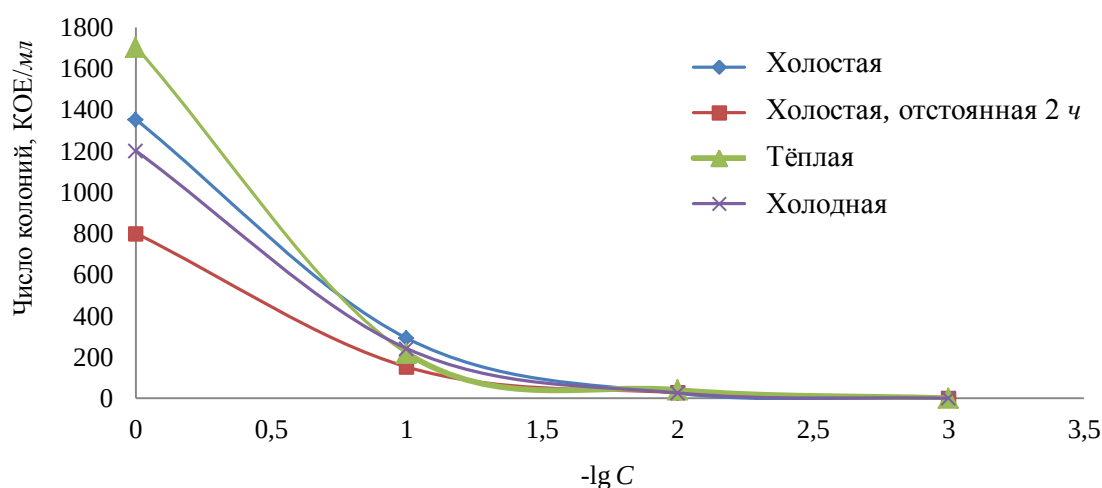


Рис. 5. Зависимость ОМЧ от температуры и разбавления (до хлорирования)

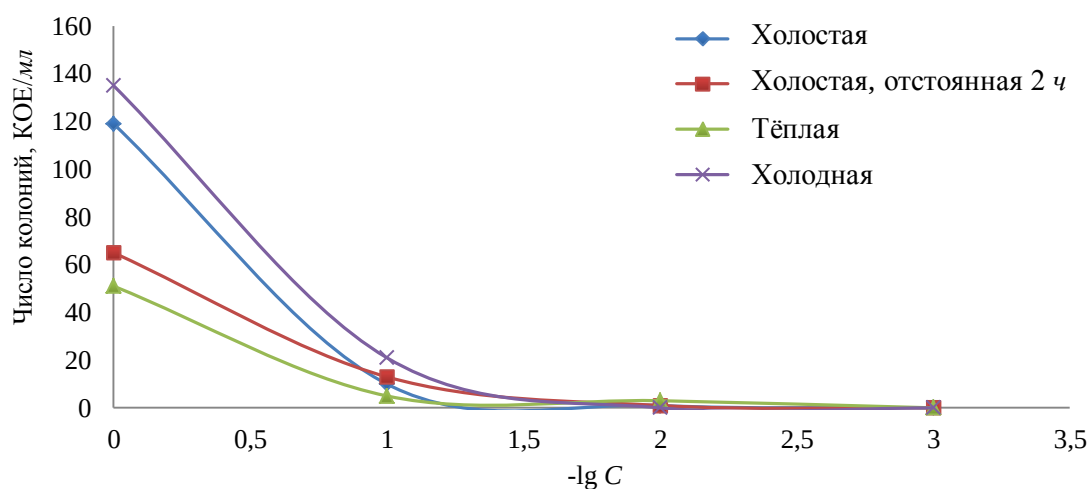


Рис. 6. Зависимость ОМЧ от температуры и разбавления (после хлорирования)

После приготовления реактивов была определена крепость раствора сульфата аммония (который необходим для предварительной аммонизации исследуемой воды перед её обеззараживанием в соответствии с технологией водоподготовки) и крепость хлорной воды для определения дозы хлора, необходимой для обеззараживания воды. Рабочей дозой будет та доза, при которой концентрация остаточного активного хлора будет в пределах $0,8-1,2 \text{ мг/дм}^3$ (согласно СанПиН 2.1.4.1074-01¹). Доза хлорагента для первичного введения назначалась в соответствии с рабочей дозой на станции. Доза вторичного введения хлорагента по хлору назначалась в соответствии с определением дозы хлора пробным хлорированием очищенной воды, либо в соответствии с дозами, применяемыми на основных сооружениях. Аммиак вводился в расчётном количестве по отношению к принимаемой дозе хлорагента по хлору.

Из графика (рис. 6.) видно, что после хлорирования количество колоний в тёплой воде ($20,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) меньше, чем в холодной ($4,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$), отстаивной ($12,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и исходной ($12,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$). В то время как до хлорирования ОМЧ в тёплой воде превосходит остальные пробы. Это объясняется повышением активности хлора при повышении температуры воды, которая компенсирует рост микроорганизмов в тёплой воде. В ходе эксперимента наглядно показана эффективность хлорирования. После хлораммонизации все значения ОМЧ значительно ниже (эффективность очистки 85-100 %).

Таким образом, в ходе исследования был проведён эксперимент по выявлению зависимости концентраций хлорорганических соединений от дозы хлора и аммонизации, проанализирована динамика изменения дозы реагента и остаточного хлора в зависимости от сезона года, кроме этого проведён модельный эксперимент, отражающий эффективность хлорирования как метода обеззараживания и устанавливающий влияние температуры природной воды на рост микроорганизмов.

Выявлено, что аммонизация несёт положительный эффект и в разы сокращает образование хлорорганических соединений, но при значительном превышении дозы хлора при обеззараживании, несмотря на аммонизацию, количество хлорорганики в питьевой воде стремительно растёт, причём показатель остаточного хлора остаётся неизменным.

В летние месяцы наблюдается самые высокие дозировки хлора. Данная закономерность связана с тем, что из-за повышенной температуры в воде образуется большее число микроорганизмов. Это объясняет, что, согласно снижению температуры соответственно смены времён года, постепенно понижается и доза, необходимая для обеззараживания питьевой воды. Кроме этого, так называемые "всплески" в динамике указывают на необходимость совершенствования процесса обеззараживания.

¹ СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения

Анализ показал, что после хлорирования общее микробиологическое число в тёплой воде меньше, чем в холодной, отстоянной и холостой. В то время как до хлорирования наблюдался обратный результат. Это объясняется повышением активности хлора при повышении температуры воды, которая компенсирует рост микроорганизмов в тёплой воде. В ходе эксперимента наглядно показана эффективность хлорирования. После хлораммонизации все значения общего микробиологического числа значительно ниже (эффективность очистки 85-100 %).

Результаты исследования позволили сделать вывод, что необходимо создание экологически безопасных условий водопользования и создание методологии гибкой системы хлорирования, направленной на предотвращение или снижение образования хлорпроизводных органических загрязнителей с позиции оценки связанного с ними риска для здоровья населения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00489.

Литература

1. *Вождаева М. Ю., Цыпышева Л. Г., Труханова Н. В., Мартыненко Л. Н., Кантор Л. И.* Обобщённые показатели загрязнённости р. Уфы органическими соединениями // Водоснабжение и санитарная техника, 2001. Т. 5. Ч. 2. С. 12-14.
2. *Бахмацкая А. И., Плуготаренко Н. К.* Анализ экологической безопасности процессов хлорирования воды // Экология промышленного производства. 2016. № 2 (94). С. 52-56.
3. *Розенталь О. М., Александровская Л. Н.* Сравнение методов оценивания риска ошибочного контроля качества природных вод // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 1. С. 53-61.
4. *Александровская Л. Н., Розенталь О. М.* Оптимизация водно-экологического нормирования // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 1. С. 108-119.
5. *Ниезмухамедова М. Б., Мурыванова Н. Н.* Гигиена воды и водоснабжения: учебно-методическое пособие к практическим занятиям по общей гигиене. Ульяновск: УлГУ, 2011. С. 35-36.
6. *Васильева А. И., Цыпышева Л. Г., Кудашева Ф. Х., Кантор Л. И., Насырова Т. Н.* Роль природных и техногенных загрязнителей в образовании тригалогенметанов при хлорировании воды // Башкирский экологический вестник. 2000. № 2 (9). С. 50-52.
7. *Бахмацкая А. И., Плуготаренко Н. К.* Анализ причин появления сезонного запаха воды реки Дон // Экология и развитие общества. № 4 (19). 2016. С. 32-35. URL: <http://www.maneb.ru/sites/default/files/%D0%B6%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D0%BB%20%2819%292016.pdf> (Дата обращения: 20.06.2017).
8. *Абдулфаттах А.* Исследование формирования тригалогенметанов в системе водоснабжения Багдада // Инженерный вестник Дона. 2013. № 3. URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1753> (Дата обращения: 18.06.2017).

Материал поступил в редакцию 13 ноября 2017 г.

Для цитирования: Южно А. И., Плуготаренко Н. К. Анализ образования хлорпроизводных соединений в питьевой воде // Технологии техносферной безопасности. – Вып. 3 (79). – 2018 – С. 28-35. DOI: 10.25257/TTS.2018.3.79.28-35.

A. I. Yuhno, N. K. Plugotarenko

ANALYSIS OF THE FORMATION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN DRINKING WATER

One of the most important environmental factors that form a complex anthropo-technogenic load on the human body is quality of drinking water. In this regard the choice of optimal parameters during the disinfection of water by chlorination is of great importance. The study is aimed at improving the level of environmental safety at the water treatment process. In this work, the dependence of the quantitative influence of chlorine dose and ammonization at concentrations of chlororganic compounds formed as a result of water disinfection. The analysis of dynamics of changing parameters of water is necessary to identify a more accurate dose of chlorine and reduce the formation of organochlorine compounds, depending on the season of the year. In addition, the dependence of the growth of the number of microorganisms on the temperature regime is revealed and the efficiency of chlorination of drinking water is reflected.

Key words: chlorination, drinking water, carcinogenic substances, carcinogenic risk, disinfection, water treatment.

References

1. Vazhdaeva M. Y., Tsybysheva L. G., Trukhanov N. V., Martynenkova L. N., Kantor L. I., *Obobshchyonnye pokazateli zagryaznyonnosti r. Ufy organicheskimi soedineniyami* [Generalized indicators of river pollution Ufa organic compounds]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya texnika / Water supply and sanitary technique*, 2001, vol. 5, no. 2., pp. 12-14.
2. Bachmackaja A. I., Plugotarenko N. K. *Analiz ekologicheskoy bezopasnosti processov xlorirovaniya vody* [The study of probability and the control of toxic substances during the chlorination of water]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva / Ecology of industrial production*, 2016, no. 2 (94), pp. 52-56.
3. Rosenthal O. M., Alexandrowskaja L. N. *Sravnenie metodov ocenivaniya riska oshibochnogo kontrolya kachestva prirodnyh vod* [Comparison of methods for estimating the risk of erroneous quality control of natural waters]. *Analitika i kontrol / Analytics and control*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 53-61.
4. Aleksandrovskaya L. N., Rosenthal O. M. *Optimizaciya vodno-ekologicheskogo normirovaniya* [Optimization of water-environmental standardization]. *Vodnye resursy / Water resources*, 2011, vol. 38, no. 1, pp. 108-119.
5. Niezmuxamedova M. B., Muryvanova N. N. *Gigiena vody i vodosnabzheniya: uchebno-metodicheskoe posobie k prakticheskim zanyatiyam po obshhej gigiene* [Hygiene of water and water supply: the educational-methodical textbook for practical classes on General hygiene]. Ulyanovsk: Ulyanovsk State University Publ., 2011, pp. 35-36.
6. Vasileva A. I., Tsybysheva L. G., Kudasheva F. Kh., Kantor L. I., Nasyrova T. N. *Rol prirodnyx i texnogennyx zagryaznitelej v obrazovanii trigalogenmetanov pri xlorirovanii vody* [The role of natural and man-made pollutants in the formation of trihalomethanes in chlorination of water]. *Bashkirskij ekologicheskij vestnik / Bashkir environmental Bulletin*, 2000, no. 2 (9), pp. 50-52.
7. Bahmatskaya A. I., Plugotarenko N. K. *Analiz prichin poyavleniya sezonnogo zapaxa vody reki Don* [Analysis of the causes of the seasonal smell of the water of the river don]. *Ekologiya i razvitie obshchestva / Ecology and development of Society*, no. 4 (19), 2016, pp. 32-35. Available at: <http://www.maneb.ru/sites/default/files/%D0%B6%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D0%BB%204%2819%292016.pdf> (Accessed 20 June 2017).
8. Abdulfattah A. *Issledovanie formirovaniya trigalogenmetanov v sisteme vodosnabzheniya Bagdada* [Study of formation of trihalomethanes in the water system of Baghdad]. *Inzhenernyj vestnik Dona / Engineering journal of Don*, 2013, no. 3. Available at: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1753> (Accessed 18 June 2017).

For citation: Yuhno A. I., Plugotarenko N. K. Analysis of the formation of organochlorine compounds in drinking water. *Tekhnologii tekhnosfernoj bezopasnosti / Technology of technosphere safety*, vol. 3 (79), 2018, pp. 28-35 (in Russian). DOI: 10.25257/TTS.2018.3.79.28-35.