

необхідність у проведенні наукових досліджень по вивченню ЕМВ, які створюються цим обладнанням і в розробці відповідних надійно обґрунтованих гігієнічних нормативів, гармонізованих з міжнародними, для населення та користувачів.

*Ключові слова: електромагнітні випромінювання, транкінговий зв'язок, транспорт*

### Summary

ELTCTROMAGNETIC RADIATIONS, CREATED THE TRANKING STATIONS ON THE OBJECTS OF TRANSPORTS AND CONNECTION

*Yevstafyev V.N.*

Systems mobile tranking connection wide primenenieya find as corporate (official, department) connection on all-rail, motor-car, aviacyonnom transport, in the organs of Ministry of internal affairs and Ministry of extraordinary situations and other enterprises and organizations. Inspections, conducted on objects which exploit the lines of tranking of mobile communication and prilzhaschie

territories, rotined that the in-use range of frequencies made 162 - 406 – 462 - 512 MHz and power of transmitters 15 – 20 W. Area of limitation of building, did make 20,0 - 70,0 m. Equipment of tranking of mobile communication, is the potential source of electromagnetic radiation which can show negative influence on a health of population, in connection, with what a necessity is for the leadthrough of scientific researches on the study of electromagnetic radiations, which are created this equipment and in development of the proper reliably grounded hygienical norms, harmonized with international, for a population and users.

*Keywords: electromagnetic radiatios, tranking connection, transport*

*Впервые поступила в редакцию 14.11.2011 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*

УДК 628.162:613.34.:502.65+546.132

## ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ГСС) КАК ПРОДУКТЫ ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ. СООБЩЕНИЕ ПЕРВОЕ. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ВОПРОСА И ОБЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ (ЧАСТЬ 1)

*Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф, Гоженко А.И.  
Украинский НИИ медицины транспорта», г. Одесса*

Представлен анализ данных литературы и некоторых результатов собственных исследований проблемы галогенсодержащих соединений (ГСС) как побочных продуктов хлорирования воды.

*Ключевые слова: вода, очистка, хлор, галогенсодержащие соединения*

### Введение

Проблема ГСС как побочных продуктов дезинфекции (ППД) столь обширна, многогранна и мультиаспектна, что, как бы мы ни пытались охватить весь массив научной информации, это будет напоминать избитую сентенцию относительно верхушки айсберга. Если попы-

таться разложить ее на составляющие, что соавтор этой работы попытался сделать в своей кандидатской диссертации [1], то наиболее правомерным будет последовательное рассмотрение следующих вопросов: 1) идентификация ГСС в питьевых и сточных водах в контексте взаимосвязи с хлорированием, что подразу-

мевают также механизмы образования этих соединений и влияние различных факторов и условий на этот процесс; 2) токсиколого-гигиеническая оценка влияния ГСС на организм экспериментальных животных; 3) онкоэпидемиологические исследования взаимосвязи потребления хлорированной питьевой воды с заболеваемостью раком определенных когорт населения.

Прежде всего, следует уточнить формулировки дефиниций, к которым мы будем часто прибегать в этом разделе. В работах, опубликованных за последние 30-40 лет, главным образом, американских авторов, на которых мы остановимся ниже в той или иной степени подробно, продукты взаимодействия хлора и хлор-препаратов с природной и антропогенной органикой называются совершенно по-разному: органогалиты, галогенированная органика, галоидированные соединения, летучие галоидированные углеводороды, галогенизированные углеводороды, галоформные соединения, галогенсодержащие вещества, галоидированные метаны, трехгалоидные производные метана, галоуглероды, галоалканы, галоидзамещенные углеводороды, хлорорганика, органический хлор, летучие органические соединения, летучие хлорорганические вещества, летучие побочные продукты дезинфекции, трехгалоидзамещенные метаны, тригалометаны (тригалогенметаны). В отечественной литературе 80-90 гг. прошлого столетия, когда эта проблема начала интенсивно анализироваться, наиболее распространены были определения тригалогенметаны (ТГМ), галогеналканы, летучие галогенсодержащие соединения (ЛГС), хлорорганические соединения (ХОС), галогенсодержащие соединения (ГСС). Последняя дефиниция, как наиболее полно отражающая суть вопроса, и вынесена нами в заглавие этого фрагмента.

Здесь и далее мы вынуждены, как и наши предшественники, прибегать к определенным аббревиатурам, перечень

которых приведен ниже.

ТГМ	-	тригалометаны
ХФ	-	хлороформ
ДХМ	-	дихлорметан
БДХМ	-	бромдихлорметан
ХДБМ	-	хлордибромметан
БФ	-	бромформ
ТХУ	-	четырёххлористый углерод
ГУК	-	галоксусные кислоты
ДХУК	-	дихлоруксусная кислота
ТХУК	-	трихлоруксусная кислота
БХУК	-	бромхлоруксусная кислота
МХУК	-	моноклоруксусная кислота
ДБУК	-	дибромуксусная кислота
МБУК	-	монобромуксусная кислота
ТБУК	-	трибромуксусная кислота
БДХУК	-	бромдихлоруксусная кислота
ХДБУК	-	хлордибромуксусная кислота
ЙУК	-	йодуксусная кислота
ДЙУК	-	дийодуксусная кислота
БЙУК	-	бромйодуксусная кислота
ДХА	-	дихлорацетат
ДХЭ	-	дихлорэтан
ТХА	-	трихлорацетат
ГАН	-	галоацетонитрилы
ДХАН	-	дихлорацетонитрил
БАН	-	бромацетонитрил
БХАН	-	бромхлорацетонитрил
ДБАН	-	дибромацетонитрил
ТХАН	-	трихлорацетонитрил
ТБАН	-	трибромацетонитрил
ГК	-	галокетоны
МХ	-	3-хлоро-4-(дихлорометил)-5-гидрокси-2 (5Н)-фуранон
ТХЭен	-	трихлор-этилен
ТеХЭен	-	тетрахлорэтилен
ТХЭан	-	трихлорэтан
ПАУ	-	полициклические ароматические углеводороды
АОГ	-	адсорбируемый органический галоген
ХФЕ	-	хлорфенол
ПОВ	-	природное органическое вещество
ООУ	-	общий органический углерод
РОУ	-	растворенный органический углерод

**Цель** настоящего фрагмента этой работы состояла в оценке ретроспективы вопроса и характеристике общего

состояние проблемы.

### Результаты и их обсуждение

В обзоре [2] представлена наиболее полная картина проблемы галогенированной органики в США по состоянию на 1978 год, когда стало хорошо известно, что хлорированные побочные продукты образуются при обеззараживании хлором питьевой воды или во время третичной обработки сточных вод, при этом последнее также может в конечном итоге повлиять на качество питьевой воды. Природные гуминовые вещества являются наиболее вероятным источником хлороформа и других галоидированных метанов, а хлороформ обнаружен в каждой исследованной пробе питьевой воды.

При анализе проблемы дезинфекции воды как источнике галоуглеродов авторы констатируют следующее.

Одно из самых ранних свидетельств присутствия ТГМ в питьевой воде принадлежит Kleopfer и Fairless [3]. Используя старый метод ССЕ (экстрагируемый углеродистый хлороформ) регенерации неполярных органических соединений при исследовании питьевой воды в муниципальных сетях с источником р. Огайо авторы обнаружили БДХМ, ДБХМ и БФ. Присутствовали также несколько других хлорированных углеводородов, включая 2-хлорэтиловый и 2-хлоризопропиловый эфиры. Эти два соединения присутствовали в исходной воде до хлорирования и, вероятно, источником их были промышленные сточные воды, сбрасываемые вверх по течению реки. Несколько других ранних исследований показали, что хлорированные органические соединения в муниципальных поставках питьевой воды очевидно явились результатом процесса обработки. Например, о хлорированных фенолах и 1,1,3,3-тетрахлорацетоне сообщили после изучения питьевой воды в г. Цинциннати [4]. Присутствие хлорированных углеводорода, включая хлороформ, констатировано в питьевой воде в Европе [5, 6], хотя как это часто случается в более ранних работах, исследовате-

ли сомневались в своих собственных результатах, и в этом случае хлороформ (вторая работа), как они полагали, являлся возможной примесью при лабораторном эксперименте. Различие между хлорорганикой, образующейся в исходных водах при сбросе сточных вод вверх по течению поверхностного водоисточника, и в результате реакций между хлором и органическими веществами во время дезинфекции, долгое время не было общепринятым или даже признанным, несмотря на то, что вскоре после того, как дезинфекция хлором стала обычной практикой (1922 год), было высказано предположение, что хлор действительно реагирует с органическими веществами с образованием хлорорганики [7]. Такое убеждение утвердилось окончательно после исследования Jolley's в 1973 [8] относительно хлорирования сточных вод с использованием радиоактивного хлора, когда устойчивое формирование хлорорганики при этих условиях стало общепринятым. Несколько дополнительных исследований, включающих третичную обработку сточных вод, подтвердили эти обнаружения.

J. J. Rook в 1974 [9] и 1977 гг.[10] обобщил результаты исследований, согласно которым хлороформ и ряд галоидзамещенных углеводородов С1 сформировались в результате введения хлора в исходную природную воду г. Роттердама. Он впервые продемонстрировал, что хлороформ является не примесью хлора, а образовался в результате реакции между хлором и природными растворенными веществами (гуминовыми и фульвокислотами). Результаты J. J. Rook также указали, что все галоидзамещенные углеводороды были производными С1. Значение этого заключения состоит в том, что источником всех более высоких гомологов является исходная вода. Следует отметить, что уровень галоидзамещенных углеводородов тогда составлял только 0,4 % общего органического углерода исходной воды. Исследование Т. А. Bellar с соавт. [11], на котором мы

Таблица 1

Летучие галогенированные органические вещества идентифицированные в питьевой воде 80 городов США

Наименование	Диапазоны концентраций, мкг/л
ДХБМ	0-116
БФ	0-92
ХФ	<0,1-311
ДБХМ	0-100
1,2-дихлорэтан	0-6

ческими углеводородами. Сумма этих двух классов составляла 53 % общего количества. Хлорированная органика в питьевой воде пяти городов была представлена ХФ, БДХМ, ДБХМ и дихлорметаном.

остановимся подробно, в том же самом году подтвердило заключения J. J. Rook. Авторы установили, что ХФ, БФ и смешанные хлоробромоформы сформировались во время хлорирования воды. Они объясняли образование трехгалоидных производных метана реакцией между хлором и этиловым спиртом (найденным в исходной используемой воде р. Огайо), но эта последовательность реакций не была установлена.

В июне 1975 г. EPA выпустило обзор [12] некоторых предыдущих публикации, посвященных исследованию летучей органики (NORS) в питьевой воде пяти предварительно отобранных городов как показательных в контексте национальных поставок питьевой воды [13]. Это касалось Майами, Флорида (грунтовые воды, содержащие природную органику, такую как гуминовые кислоты); Сиэтл, Вашингтон (водоснабжение из поверхностного водоисточника, содержащего природную органику); Оттамуа, Айова (поверхностная вода с сельскохозяйственными сбросами), Филадельфия, Пенсильвания (поверхностная вода, содержащая муниципальные сбросы) и Цинциннати, Огайо (поверхностная вода, содержащая промышленные отходы). Это исследование обеспечивает самое убедительное доказательство степени загрязнения питьевой воды не только с широким спектром органики, но также и с широким диапазоном хлорорганики. В общей сложности идентифицировано 72 летучих органических вещества в одном или больше из этих пяти городов. Пять соединений являлись галоидированными ароматическими и 33 галоидированными алифати-

Присутствие галометанов стало характерным для хлорированной питьевой воды, а в отдельном исследовании [13] 80 муниципальных вод были проанализированы на содержание ХФ, БДХМ, ДБХМ, БФ и ТХМ (тетрахлорметана) (табл. 1).

Даже самые чистые воды при уровне ООУ < 0,05 мг/л содержали обнаруживаемое количество ХФ. БДХМ был найден во всех, кроме одного образца, а ХДБМ во всех кроме восьми. Другие четыре ТГМ были найдены в меньшем количестве образцов питьевых вод. Эти результаты позже критиковались в уже цитированной работе [5], автор которой отметил, что концентрации ХФ, БДХМ, ХДБМ и БФ увеличились после отбора проб и во время хранения в течение нескольких дней. Для минимизации влияния времени хранения был разработан метод стабилизации галометанов аскорбиновой кислотой [6].

Зависимость между ТГМ и ООУ согласно вышеизложенным данным рассчитывалась по формуле  $\log y = 1,14 + 0,21x$ , где  $y$  - нелетучий общий органический углерод в мг/л и  $x$  - летучие ТГМ (в мкг/л). ОТГМ квалифицировались как сумма ХФ, БДХМ, ДБХМ, БФ и 1,2 дихлорэтана. Коэффициент корреляции составлял 0,62, а квадрат этого значения 0,39. Это означает, что 39 % уровней концентрации ТГМ объясняется наличием ООУ. Подобная зависимость была разработана Symons с соавт. [14], при этом коэффициент корреляции составил 0,98, а в другой работе, где эти данные подверглись критике, - 0,74 [15]. Тем не менее следует считать установленным, что статистическая корреляция между ТГМ и ООУ

Таблица 2

Тригалогенметаны в различных муниципальных системах водоснабжения

Точка отбора	Источник	Дата	Концентрация, мкг/л		
			ХФ	БДХМ	ДБХМ
100'	поверхностный	8-73	94,0	20,8	2,0
100'	поверхностный	2-74	37,3	9,1	1,3
101 <sup>t</sup>	поверхностный	2-74	70,3	10,2	0,4*
102 <sup>t</sup>	поверхностный	2-74	152,0	62	0,9*
103 <sup>t</sup>	поверхностный	2-74	84,0	2,9	<0,1
104 <sup>t</sup>	водопроводная	8-73	2,9	§	§
104'	водопроводная	2-74	4,4	1,9	0,9*
105 <sup>t</sup>	водопроводная	2-74	1,7	1,1	0,8*
106 <sup>t</sup>	водопроводная	12-73	3,5	§	§

Примечания:

ХФ – хлороформ;

БДХМ – бромодихлорметан;

ДБХМ – дибромхлорметан;

' – время отбора образца < 4 часа;

t – время отбора образца неизвестно; > 24 часа;

\*ориентировочный уровень, ± 20 %;

§ – нет данных

существует.

Работа Т.А. Bellar с соавт. [11], как одна из первых, посвященных проблеме ГСС в контексте хлорирования воды, заслуживает более подробного цитирования.

Уже в 1974 году массмедиа США сообщили, что хлорирование воды во время обработки связано с формированием потенциально вредного хлорированного продукта хлороформа. Трое исследователей из Natl. Envir. Res. Ctr. of EPA, которые являются соавторами вышеприведенной работы, подготовили отчет относительно так называемых органохлоридов. В выводах отмечается, что эти соединения не представляют непосредственной угрозы здравоохранению или благосостоянию, но необходимо провести всесторонние исследования относительно возможных долговременных эффектов.

В те годы появилось беспокойство об эффекте хлорирования органических веществ, содержащихся в природных и сточных водах. Это на первых порах касалось широкого распространения использования хлора в водных процессах и в производстве хлорированных органических соединений. Существовало и су-

ществует бесконечное число органических веществ, обычно содержащихся в природных и сточных водах, которые могут реагировать со свободным хлором. Тогда механизмы этих реакций не были изучены, поскольку отсутствовали точные аналитические методы контроля продуктов реакции. Первые сообщения о присутствии органохлоридов в водопроводной воде [3, 5, 6, 16-19] остались без выводов относительно источника этих соединений.

Предварительные наблюдения в этой работе [11] показали присутствие органического хлора в лабораторной дистиллированной и водопроводной воде. Дальнейшие наблюдения также указали на наличие некоторых бромированных углеводородов в водопроводных водах. Сырая речная вода, как источник водопроводной воды, либо не содержала эти соединения, либо, если и содержала, то в намного более низких концентрациях. Так, как их присутствие в воде может представлять возможную опасность для здоровья и отразить фоновый уровень для промышленных сточных вод, было решено выполнить количественную оценку органохлоридов и попытаться идентифицировать их источник.

### Результаты и их обсуждение

Содержание органохлоридов представлено в табл. 2. Обнаружена прямая взаимосвязь между содержанием исходной органики и концентрацией галоидированных соединений.

Дополнительные исследования показали отсутствие загрязнения образцов в лаборатории.

Изучение причин появления трехгалоидзамещенных метанов на заводе очистки воды позволило отметить, что значительное возрастание уровня хлороформа следовало за увеличением кон-

центрации свободного хлора и уменьшение после введения раствора активированного угля.

Второй ряд исследований был выполнен на сырой речной воде, которую обработали квасцами и хлором. Образец был отобран на заводе очистки воды и содержался в лаборатории в течение 71 часа. Анализ проводили на 26, 28, 29 и 71 час.

Как показано на рис. 1, концентрация этих соединений увеличивалась относительно времени контакта хлора приблизительно до 15 часов. После этого времени было отмечен эффект плато.

Это -наблюдение, как и предыдущее, свидетельствует, что трехгалоидзамещенные метаны не являются примесями в коагулянте или хлоре, используемых для обработки воды. Очевидно, что химическая реакция имеет место между свободным хлором и природными органическими соединениями в воде.

Авторами предложен возможный механизм формирования хлороформа из этилового спирта, который найден в водопроводной воде (рис. 3).

Этиловый спирт окисляется до уксусного альдегида, который реагирует со свободным хлором с образованием хлорала. Хлорал реагирует с водой с формированием хлоралгидрата, а последний распадается, образуя хлороформ.

На время публикации (1974 год) у авторов отсутствовали экспериментальные данные, подтверждающие, что это фактический механизм образования хлороформа.

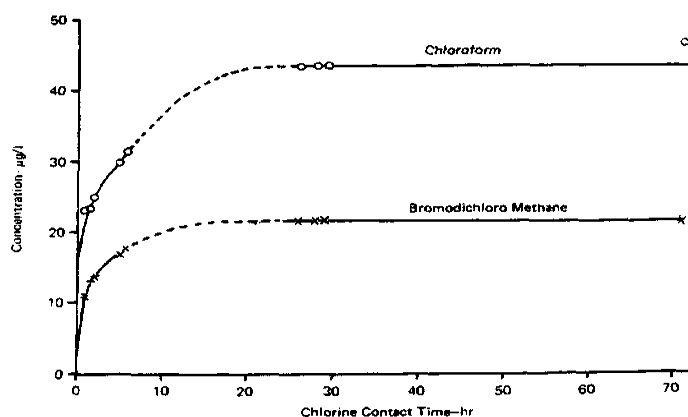


Рис. 1. Хлорированная вода реки Огайо

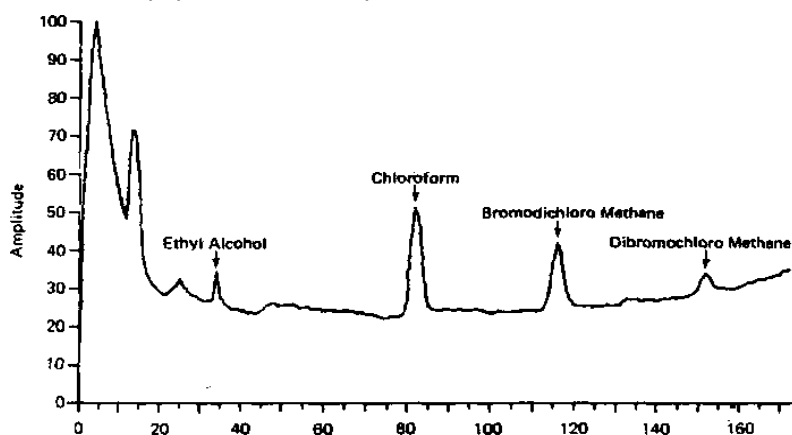


Рис. 2. Хроматограмма водопроводной воды

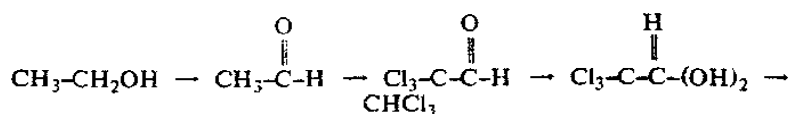


Рис. 3. Возможный механизм образования хлороформа из этилового спирта

Присутствие двух бромированных соединений (табл. 2) авторы объясняют как вероятное следствие примесей брома в хлоре. При этом допускают, что бром реагировал бы так же, как и хлор с формированием бромированных гомологов. Концентрация бромформа была ниже предела чувствительности метода. Другие исследователи [2] сообщали о присутствии этих трехгалогидзамещенных соединений, включая бромформ, в водопроводных водах, но не связывали их с хлорированием.

Авторами показано также, что увеличение концентрации хлороформа в хлорированных сточных водах, вероятно, происходит из-за хлорирования.

В заключении авторы отмечают, что самые высокие концентрации (37-150 мкг/л) органогалогенов были найдены в водопроводных водах, полученных из поверхностных источников. Эти соединения формируются в результате процессов хлорирования во время очистки воды. Так как первичным лимитирующим фактором является присутствие свободного хлора в воде, повторное введение хлора на различных стадиях процесса обработки играет важную роль в формировании окончательных концентраций органогалогенов.

Хотя эти соединения не представляют острой опасности человеку на обнаруженных уровнях (оральная летальная доза хлороформа для мышей составляет 120 мг/кг), их присутствие свидетельствует о необходимости контролировать в очищенных водах органогалогены и определять их хронические эффекты. Существует настоятельная потребность разработать аналитическую методологию так, чтобы химия процесса хлорирования могла быть полностью изучена и понята.

Научные работы по идентификации ГСС в хлорированных водах, начатые в начале 70-х годов, продолжаются до настоящего времени, о чем свидетельствуют нижеприведенные работы.

В этом плане знаковым является симпозиум «Water supply and health» (1981 год), на котором представлены принципиально важные общие и частные аспекты данной проблемы в США.

В работе Joseph A. Cotruvo [20], представляющей концентрированное изложение пленарного доклада на симпозиуме, сформулирована главная цель из трех составляющих: защита питьевой воды в водоисточнике, во время обработки и при распределении. Это касается, в том числе нормирования ТГМ как составной части Национальных правил по качеству питьевой воды. Данной проблеме посвящен большой фрагмент. Показано, что количество галоформных соединений (ГФС) составляет порядка 50. При этом, помимо летучих образуются нелетучие ГФС, причем в большем количестве. Это подтверждается представленными данными экспериментальных исследований. При окислении 20 мг/л гуминовых веществ образуется не только ХФ (до 0,5 мг/л при pH 6,9 и T 24 °C), но и другие хлорорганические соединения, которые принято обозначать как общее содержание органического хлора (до 2,5 мг/л при дозе хлора 5 мг/л). Автор приводит результаты анализов проб водопроводной воды (мкг/л): в США по 80 городам в 1975 г – ХФ – 0,1-311, БФ – 0,8-92, ОТГМ – 3,9-628; в ФРГ (243 пробы в 168 городах в 1977-1980 гг - ХФ – 0,1-40, БФ – 0,8-14, ТГМ – 0,1-64, ООХ – 7-340).

В [21] подчеркивается, что помимо формирования ТГМ при хлорировании существуют другие примеры неблагоприятного изменения качества воды: 1) образование органогалогенов в дополнение к ТГМ при хлорировании и других процессах окисления; 2) формирование биоразлагаемой микроорганизмами органики при озонировании с последующим увеличением бактериального роста в системе распределения; 3) проблема органических и неорганических ингибиторов коррозии, связанная с повышением концентрации тяжелых металлов в водопроводной воде. Авторы установили,

что бромированные ТГМ образуются в процессе хлорирования воды в присутствии бромидов.

В Великобритании средняя концентрация ТГМ в речной необработанной воде составляет 2 мкг/л (здесь и далее мкг/л), в обработанной хлорированной - 34-52 (6 % проб воды из сети и 15 % из резервуаров содержали ТГМ на уровне 100). В подземных водах выявленные концентрации ТГМ составили 6, после хлорирования 50-65. Концентрации ТГМ в воде после прехлорирования в 2-3 раза превышали уровни в воде без такового, причем в некоторых образцах они превышали 100 [22].

В другой английской работе (Центра по изучению воды) представлены результаты анализа 14 образцов обработанной питьевой воды из различных источников водоснабжения: из 324 обнаруженных компонентов 22 % составили галогенизированные углеводороды. Во всех 14 пробах обнаружен хлороформ, в 13 - трихлорэтилен, в 11 — тетрахлорэтилен, в 6 — четыреххлористый углерод, в 1 пробе — 1,2-дихлорэтан, 1,4-диоксан, гексахлорэтан, тетрахлорэтан. В некоторых исследованиях показано, что физиологическая активность бромсодержащих ТГМ выше, чем у такого известного канцерогена как хлороформ [23].

Согласно данным [24] по состоянию на 1981 год ежегодный сброс летучих галоидированных углеводородов (ЛГУ) в окружающую среду составляет порядка  $10^6$  тонн. В этой работе, которая будет обсуждаться ниже, оценена средняя ежедневная восприимчивость ЛГУ на основе их концентрации в питьевой воде, воздухе и пище.

Исследования, проведенные на 113 муниципальных водопроводах США, позволили идентифицировать ХФ на уровнях 35-83 мкг/л (75 % общего содержания ТГМ), БФ – 2-4 мкг/л; ДБХМ – 6-12 мкг/л; БДХМ – 9-18 мкг/л; ОТГМ – 53-117 мкг/л (в некоторых образцах до 1000 мкг/л). Как правило, содержание ТГМ повы-

шалось в питьевой воде, прошедшей хлорирование [25].

В Италии (область Эмилии-Романьи, ежемесячные анализы в течение года) обнаружено, что летучие ГОС присутствуют во многих образцах воды: в питьевой воде - ТГМ с максимальными концентрациями 41,8 мкг/л; в воде поверхностных водоемов (главным образом хлорированные растворители) 263 мкг/л; в воде плавательного бассейна - 177,4 мкг/л [26].

Хроматографический анализ хлорированной воды 10 канадских ВОС на наличие высокоприоритетных ГСС (хлороформа, дихлорметана, тетрахлорметана, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, гексахлорэтана, гексахлорпропана и гексахлорбензола) показал, что, за исключением хлороформа, который иногда составлял почти 1 мкг/л, уровни девяти других ГОС не превышали 0,1 мкг/л [27].

Исследования в области Rhфне-Альп (Франция) показали наличие трехгалоидных производных метана (ТПМ) в различных водных образцах [28]. Питьевая вода содержала очень низкие уровни этих ППД (в среднем 1,1 мкг/л в 34 образцах). Следует отметить, что в поверхностной, неочищенной сточной и вторично очищенной сточной водах концентрации ТПМ составляли 7,5; 27; 6,4 мкг/л соответственно. Хлорирование сточных вод не выявило взаимосвязи с дозами хлора, тем не менее авторы приходят к выводу о необходимости ограничения хлорирования сточных вод, которые сбрасываются в источники водоснабжения. В плавательных бассейнах обнаружены высокие уровни ТПМ: анализ 42 образцов хлорированных вод плавательных бассейнов показал среднее содержание хлороформа на уровне 271 мкг/л, тогда как бромформа обнаружено значительно меньшее количество. Это объясняется наличием в исходной воде предшественников (лимонной и дигидробензойной кислот) в результате распада метаболитов человеческого происхождения (слюна, пот, следы мочи). Испытания



Таблица 3

Содержание ТГМ в воде г. Барселона (Испания)

	ХФ	ДХБМ	ДБХМ	БФ	БТГМ	ОТГМ
И	0,5-17	н/о – 1,5	н/о	н/о	н/о-1,5	0,5-17
О	1-68,5	6-82	8-160	2,5-444	19-673,5	20-714,5
В	2-155	10,5-50,5	0,5-129,5	н/о-210	20-319	22-335,5

в лаборатории показали возможность образования хлороформа из мочи, обработанной хлором.

Изучены образцы хлорированной питьевой воды, источником которой являлись различные участки о. Онтарио. Уровни дигалоацетонитрилов (ДГАН) колебались от 0,3 до 8,1 нг/л, а средние молярные концентрации составляли до 10 % таковых ТГМ [29].

При изучении ТГМ в исходной (И), очищенной (О) и водопроводной (В) воде г. Барселона (Испания) в течение 1979-1982 гг установлены следующие диапазоны концентраций этих ППД в мкг/л (табл. 3).

Таким образом, БТГМ доминировали в общем уровне ТГМ [30].

Установлено, что средние концентрации ОТГМ в речной воде, отобранной в точке 25 м вниз по течению после сброса охлаждающей воды ядерного реактора составляли 59 мкг/л, в хлорированной питьевой, полученной из этой воды – 100 мкг/л. При содержании ООУ в охлаждающей воде на уровне 7,6 мг/л процентное соотношение ТГМ колебалось для ХФ – 86-92 %, для ДХБМ – 7-13 %. Эксперименты с лабораторным хлорированием охлаждающей воды при температуре 65 °С показали образование ТГМ в более высоких концентрациях и за более короткое время, чем при 23 и 45 °С [31].

В США контроль побочных продуктов дезинфекции (ППД) (disinfection by-products DBP) в питьевых водах регулируется с 1979 г. Первичные инструкции касались тригалометанов, но впоследствии были расширены за счет галоуксусных кислот (ГУК). Соблюдение этих инструкций традиционно было основано

на мониторинге ежегодного среднего числа ежеквартальных измерений ППД в распределительной системе и неблагоприятных эффектов на здоровье

населения, связанных с хроническим экспонированием этих ксенобиотиков. В последнее время также акцентируется внимание на краткосрочном экспонировании с острым воздействием на репродуктивную функцию и развитие. Дополнительное регулирование состоит в том, что если ранее основывались на уровнях ППД в образцах из точек отбора со средними временами пребывания воды в распределительной системе, последние инструкции предусматривают контроль уровней ППД в образцах из точек с максимумом концентраций ТГМ и галоуксусных кислот. Помимо этого, вместо максимальных уровней контаминантов, относящихся к ежегодному среднему числу всех образцов воды из распределительной системы, новые правила требуют, чтобы ежегодное среднее число отрегулированных концентраций ППД в каждой контрольной точке было меньше их соответствующих максимальных уровней [32].

Изучение загрязнения питьевой воды ГУК в Великобритании показало, что диапазон концентраций этих ППД колеблется от 35-95 до 244 мкг/л. В двух из трех областей водоснабжения была обнаружена высокая корреляция между общими ТГМ и ГУК: в одной эти уровни были приблизительно равны, в другой - уровни ГУК в 3-4 раза превышали уровни ТГМ. В третьей области корреляция между общими ТГМ и ГУК отсутствовала при том, что средние уровни были приблизительно равны. Отношение общих ТГМ и ГУК коррелировало с температурой, рН, свободным и общим хлором. Как заключают авторы, общие ТГМ не являются адекватным индикатором ГУК, что необходимо учитывать при интерпрета-

ции результатов эпидемиологических исследований и разработке регулирующих документов [33].

Исследование [34] акцентировалось на сезонном колебании уровней ППД в системе питьевого водораспределения в области, где очень значительные сезонные изменения в температуре и качестве воды поверхностного водотока. Анализ большого количества собранных образцов показал особую важность сезонных и географических изменений ТГМ и ГУК. Уровни ТГМ летом и осенью были в среднем в пять раз выше, чем зимой, тогда как средние уровни ГУК весной - в четыре раза выше, чем зимой. Максимальные концентрации ТГМ констатированы в тупиковых участках распределительной системы в отличие от ГУК, которые сначала увеличиваются, а затем уменьшаются (главным образом, из-за снижения концентрации дихлоруксусной кислоты). Это уменьшение было значительно выше в теплых, чем в холодных водах, которые привели к гипотезе микробного разложения ГУК в тупиковых точках. Пространственно-временной портрет обеих групп ППД демонстрирует широкий диапазон внутрисезонных изменений их концентраций. Эти результаты важны в оценке экспонирования при будущих эпидемиологических исследованиях влияния на репродуктивную функцию населения в этой области.

Для идентификации хлорированных ППД использована electrospray массовая ионизация спектрометрии/масс-спектрометрии (ESI-MS/MS). Как показано, хлорсодержавшие компоненты формировали солянокислые ионные фрагменты MS/MS, которые могут использоваться как своеобразные фингерпринты («отпечатки пальца») для хлорированных ППД. Этот метод может быть эффективным для обнаружения относительно низких концентраций ППД [35].

Анализ мониторинга ТГМ и ГУК в образцах питьевой воды четырех областей Испании показал существенные ко-

лебания ППД: 86 - 8,0 мкг/л ТГМ и 50-3,0 мкг/л ГУК. Математический анализ свидетельствует о статистически значительной корреляции между общими ТГМ и ГУК (коэффициент корреляции Pearson's  $r_p=0,815$ ,  $p < 0,0005$ ). Помимо этого, определенные ГУК высоко коррелировали с определенными ТГМ или их комбинациями. Многомерный линейный регрессионный анализ позволил установить, что уровни общих и определенных ГУК могут быть предсказаны исходя из содержания ТГМ. Эти результаты важны для эпидемиологических исследований влияния на здоровье хлорированных ППД (ХППД) [36].

В работе [37] представлена развернутая картина контаминации ППД финальной питьевой воды 15 крупных городов континентальной Греции на юге, севере, западе, и на островах Эгейского и Ионического морей. Обнаружены главным образом ТГМ, галоацетонитрилы (ГАН), ГУК, хлорпикрин, галоидированные кетоны, хлоралгидрат. В хлорированной питьевой воде прибрежных городов бромированные ППД преобладали по сравнению с хлорированными гомологами из-за более высокой концентрации брома в исходных водах этих областей.

Йодированные ТГМ (ЙТГМ) могут формироваться при наличии йодида в исходной воде. Обычно эти вещества связывали с появлением лекарственных запахов в питьевой воде. Например, пороговые концентрации по запаху и вкусу трихлорметана составляют 0,02 и 5 мкг/л соответственно. Анализ образцов воды на этапах очистки завода обработки в Барселоне (Испания) показал, что только три ( $\text{CHCl}_2\text{I}$ ,  $\text{CHBrClI}$  и  $\text{CHBr}_2\text{I}$ ) из шести ЙТГМ идентифицированы на средних уровнях ниже 1 мкг/л в воде после песчаных фильтров и озонированной воды. В воде распределительной системы ЙТГМ отсутствовали [38].

Разработанное математическое моделирование уровней хлора, общих ТГМ и четырех разновидностей ТГМ в системах водораспределения, подверг-

нутых различному изменению, была проверено в Абу-Даби (Объединенные Арабские Эмираты). Констатированы высокие уровни бромформа и изучены факторы поступления бромидов из опресненной воды. Установлено полное соответствие смоделированных и установленных аналитически концентраций. Однако, отклонения в отдаленных точках от источника указывают на снижение уровня брома и тенденцию к увеличению бромированных ТГМ [39].

В обширном исследовании [40] оценены уровни органогалогенов в питьевых водах, полученных из поверхностных и подземных водоисточников, и их соответствие действующим стандартам на питьевую воду в Европейском союзе. Результаты показали, что среди органогалогенов в обработанных питьевых водах доминируют ТГМ со значимыми более высокими уровнями, связанными с обработанными поверхностными водами. Диапазон концентраций ТГМ объяснялся различными условиями обработки. Установлено, что идентифицированные уровни органогалогенов в хлорированных питьевых водах фактически ниже установленных значений европейской директивы. Констатирована тенденция к уменьшению концентраций органогалогенов на стадии хлорирования. Это следует рассматривать как результат оптимизации процессов водообработки, защиты водных ресурсов и контроля распределения питьевой воды - лучшего профилактического подхода, предотвращающего формирование органогалогенов.

В австралийской работе [41] (1998 г.) анализируется состояние проблемы ППД в этой стране, где хлор и монохлорамин являются единственными средствами обеззараживания питьевой воды. Поскольку лишь в незначительном числе образцов питьевых вод обнаружены высокие концентрации ППД, в большинстве случаев они не контролируются. Аналитический обзор 16 питьевых вод по всей Австралии показал: за исключением хло-

ристого циана ППД были самыми низкими в хлорированных водах; для небольшого количества вод монохлоруксусная кислота и хлоралгидрат превышали национальные требования 1996 года NHMRC Australian Drinking Water Guidelines.

Девять голландских источников хлорированной питьевой воды проанализированы на наличие дигалоацетонитрилов (ДГАН) и ТГМ. Все образцы содержали ДГАН в диапазоне 0,04-1,05 мкг/л и ТГМ - 3,1-49,5 мкг/л. В большинстве случаев концентрации бромированных ДГАН и ТГМ были выше хлорированных. Средняя концентрация ДГАН составляла порядка 5 % таковой ТГМ. Установлена приемлемая корреляция между ДГАН и ТГМ [42].

Для исследования последствий хлорирования воды в закрытых плавательных бассейнах образцы воды были отобраны в 11 бассейнах за 6-месячный период и проанализированы на наличие свободного хлора и летучих ППД (ЛППД). Идентифицированы одиннадцать ЛППД: монохлорамин ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), дихлорамин ( $\text{NHCl}_2$ ), трихлорамин ( $\text{NCl}_3$ ), хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), бромформ ( $\text{CHBr}_3$ ), дихлорбромметан ( $\text{CHBrCl}_2$ ), дибромхлорметан ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ), хлористый циан ( $\text{CNCl}$ ), бромистый циан ( $\text{CNBr}$ ), дихлороацетонитрил ( $\text{CNCHCl}_2$ ) и дихлорметиламин ( $\text{CH}_3\text{NCl}_2$ ). Для 10 было характерным регулярное появление,  $\text{CHBrCl}_2$  появлялся спорадически. Попарные корреляции ЛППД позволили рассматривать дихлороацетонитрил и дихлорметиламин как потенциальные индикаторы качества воды плавательных бассейнов [43].

В Шотландии проведена сравнительная оценка формирования ППД на семи ВОС при хлорировании и хлораминировании [44]. ППД включали ТГМ, ГУК, ГАН, ТГАН, ЙТГМ и нитрозамины. При хлорировании содержание ТГМ находилось в пределах европейских директивных требований (100 мкг/л), тогда как при хлорировании это было значительно более трудноосуществимо. Нитрозамин N-нитрозодимелитамин (NDMA) как про-

дукт хлораминирования обнаружен только на одной ВОС в одном сезоне.

Такова предыстория развития подготовки питьевых вод, предназначенных для массового потребления, результатом которой стало понимание недостаточности и нецелесообразности обработки питьевой воды газообразным хлором. Дальнейшее развитие этого процесса будет показано в следующей части настоящего сообщения.

#### Литература

1. Мокиенко А.В. Гигиеническое обоснование способа автономной дезинфекции воды и систем водоснабжения озоном на морских судах // дис.... канд. мед. наук: 11.01.1990. – М., 1990. – 120 с.
2. Deinzer M. Environmental Health Sciences Center Task Force Review on Halogenated Organics in Drinking Water / M. Deinzer, F. Schaumburg, E. Kleint // Environmental Health Perspectives. – 1978.-V. 24. – P. 209 – 239.
3. Kleopfer R. D. Characterization organic components in a municipal water supply / R. D. Kleopfer, B. J. Fairless // Envir. Sci. Technol. – 1972. – V. 26. – P. 1036.
4. Deinzer M. Trace organic contaminants in drinking water: their concentration by pressure osmosis / M. Deinzer, R. Melton, D. Mitchell // Water Research. – 1975. – V. 9. – P. 799.
5. Grob K. Organic substances in potable water and in its precursor. Part 1. Methods for their determination by gas-liquid chromatography / K. Grob // J. Chromatogr. – 1973. – V. 84.- P. 255.
6. Analysis of organic constituents present in drinking water / Novak J. [et al.] // J. Chromatgr. – 1973. – V.76. – P. 45.
7. Donaldson W. Observations on chlorination tastes and odors / W. Donaldson // Eng. Contracting Waterworks Monthly. – 1922. – V. 58. – P. 74.
8. Jolley R. L. Chlorination effects on organic constituents in effluents from domestic sanitary sewage treatment plants. Oak Ridge National Laboratory, ORNL – TM – 4290, Oak Ridge, Tennessee, October 1973.
9. Rook J. J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters / J. J. Rook // Water Treatment and Examination 23 (Part 2). – 1974. – P. 234 – 243.
10. Rook J. J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters / J. J. Rook // Environ. Sci. Technol. – 1977. – V. 11. – P. 478.
11. Bellar T. A. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters / T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg, R. C. Kroner // J. Am. Water Works Assoc. – 1974. – V. 66. – P. 703 – 706.
12. The occurrence of relative organics in five drinking water supplies using GC/MS / Coleman W. E. [et al.] // In: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, 1st ed., L. H. Keith, Ed., Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan. – 1976.
13. Environmental Protection Agency. EPA results of national drinking water survey. Environmental News (News Release). – 1975.
14. National Organics Reconnaissanc Survey for halogenated organics / Symons, J. M. [et al.] // J. Am. Water Work Assoc. – 1975. – V. 67. – P. 634.
15. Singer P. C. Notes and comments / P. C. Singer, D. L. Lawler, D. B. Babcock // J. Am. Water Work Assoc. – 1976. – V. 68. – P. 452.
16. Friloux J. Identification of Hazardous Materials – Lower Mississippi River. Prog. Rprt. USPHS. – 1970.
17. Friloux J. Petrochemical Wastes as a Pollution Problem in the Lower Mississippi River. EPA Rprt. Lower Mississippi Basin Ofce., Wtr. Qual.

- Ofce. Baton Rouge, La. – 1971.
18. Industrial Pollution of the Lower Mississippi River in Louisiana. EPA, Region VI, Dallas, Tex. – 1972.
  19. Toxic Substances List 1972 (H.E. Christensen, editor). HEW, Health Svces. and Mental Health Admin., NIOSH, Rockville, Md. – 1972.
  20. Cotruvo J. A. EPA policies to protect the health of consumers of drinking water in the United States / J. A. Cotruvo // *Science of The Total Environment*. – 1981. – V. 18. – P. 345 – 356.
  21. Кьhn W. Treatment: Improvement or deterioration of water quality? / W. Кьhn, H. Sontheimer // *Science of The Total Environment*. – 1981. – V. 18. – P. 219 – 233.
  22. Flessinger F. Advantages and disadvantages of chemical oxidation and disinfection by ozone and chlorine dioxide / Flessinger F., Richard Y., Montiel A. [et al.] // *The Science of the Total Environment*. – 1981. – V.18. – P. 245 – 261.
  23. Packham R. F. Health related studies of organic compounds in relation to reuse in the United Kingdom / R.F. Packham, S.A.A. Beresford, M. Fielding // *Science of The Total Environment*. – 1981. – V. 18. – P. 167 – 186.
  24. Health risks from volatile halogenated hydrocarbons? / Lahl U., Cetinkaya M., Дьszeln J. V. [et al.] // *The Science of The Total Environment*. – 1981. – V. 20, N 2. – P. 171 – 189.
  25. Williamson L. J. Epidemiological studies on cancer and organig compounds in USA drinking waters / L. J. Williamson // *The Science of the Total Enviroment*. – 1981. – V. 18. – P. 187 – 203.
  26. Aggazzotti G. Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy Levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools / G. Aggazzotti, G. Predieri // *Water Research*. – 1986. – V. 20, N 8. – P. 959 – 963.
  27. Otson R. Chlorinated organics from chlorine used in water treatment / R. Otson, G. L. Polley, J. L. Robertson / *Water Research*. – 1986. – V. 20, N 6. – P. 775 – 779.
  28. Enqkte sur les teneurs en trihalomйthanes dans les eaux de la rйgion Rhфne-Alpes. Evaluation des taux de formation de chloroforme dans les stations d'йpuration et les piscines / Chambon P., Taveau M., Morin M. [et al.] // *Water Research*. – 1983. – V. 17, N 1. – P. 65 – 69.
  29. Oliver B. G. Dihaloacetonitrils in drinking water: algae and fulvic acid as precursor / B. G. Oliver // *Environm. Sci. Technol.* – 1983. – V. 17, N 2. – P. 180 – 183.
  30. Ventura F. Factors influencing the high content of brominated trihamethanes in Barcelona's water supply / F. Ventura, J. Rivera // *Bull. Env. Contam. and Toxicol.* – 1985. – V. 35. – P. 73-81.
  31. Holod G. J. Trihamethanes in chlorinated cooling water of nuclear reactor / G. J. Holod, E. W. Wild // *Bull. Env. Contam. and Toxicol.* – 1982. – V 28. – P. 404 – 408.
  32. Singer P.C. Disinfection by-products in US drinking waters: past, present and future / P.C. Singer // *Water Supply*. – 2004. – V 4, N 1. – P. 151 – 157.
  33. Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom / Malliarou E., Collins C., Graham N. [et al.] // *Water Research*. – 2005. – V. 39, N 12. – P. 2722 – 2730.
  34. Rodriguez M. J. Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system M. J. Rodriguez, J.-B. Sйrodes, P. Levallois // *Water Research*. – 2004. – V. 38, N 20. – P. 4367 – 4382.
  35. An electrospray ionization-tandem

- mass spectrometry method for identifying chlorinated drinking water disinfection byproducts / Zhang X., Minear R. A., Guo Y. [et al.] // *Water Research*. – 2004. – V. 38, N 18. – P. 3920 – 3930.
36. Villanueva C. M. Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources Research note / C. M. Villanueva, M. Kogevinas, J. O. Grimalt // *Water Research*. – 2003. – V. 37, N 4. – P. 953 – 958.
37. Kampioti A. A. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water / A. A. Kampioti, E. G. Stephanou // *Water Research*. – 2002. – V. 36, N 10. – P. 2596 – 2606.
38. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes / Cancho B., Ventura F., Galceran T. [et al.] // *Water Research*. – 2000. – V. 34, N 13. – P. 3380 – 3390.
39. Elshorbagy W. E. Simulation of THM species in water distribution systems // W. E. Elshorbagy, H. Abu-Qdais, M. K. Elsheamy // *Water Research*. – 2000. – V. 34, N 13. – P. 3431 – 3439.
40. Palacios M. Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughout the European Union / M. Palacios, J. F.-Pampillyn, M. E. Rodriguez // *Water Research*. – 2000. – V. 34, N 3. – P. 1002 – 1016.
41. Simpson K. L. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective / K. L. Simpson, K. P. Hayes // *Water Research*. – 1998. – V. 32, N 5. – P. 1522 – 1528.
42. Peters R. J. B. Dihaloacetonitriles in Dutch drinking waters / R. J. B. Peters, E. W. B. de Leer, L. de Galan // *Water Research*. – 1990. – V. 24, N 6. – P. 797 – 800.
43. Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools / Weaver W. A., Li J., Wen Y. [et al.] // *Water Research*. – 2009. – V. 43, N 13. – P. 3308 – 3318.
44. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland / Goslan E. H., Krasner S. W., Bower M. [et al.] // *Water Research*. – 2009. – V. 43, N 18. – P. 4698 – 4706.

### Резюме

ГАЛОГЕНВМІСНІ СПОЛУКИ (ГВС) ЯК РЕЗУЛЬТАТ ХЛОРУВАННЯ ВОДИ. ПОВІДОМЛЕННЯ ПЕРШЕ. КОРОТКА ІСТОРІЯ ТА ЗАГАЛЬНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ (ЧАСТИНА 1)

*Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І.*

Представлено аналіз даних літератури та деяких результатів власних досліджень проблеми галогенвмісних сполук як побічних продуктів хлорування води.

*Ключові слова: вода, очищення, хлор, галогенвмісні сполуки*

### Summary

HALOGEN CONTAINING SUBSTANCES (HCS) AS RESULT OF CHLORINATION OF WATER. MESSAGE FIRST.

THE SHORT HISTORY AND THE GENERAL CONDITION OF PROBLEM (PART 1)

*Mokienko A.V., Petrenko N.F., Gozhenko A.I.*

The analysis of data of the literature and some results of own researches of problem of halogen containing substances as by-products of chlorination of water is presented.

*Keywords: water, purification, chlorine, halogen containing substances*

*Впервые поступила в редакцию 30.06.2011 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования*