

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ И КОНТРОЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ВОДЫ

Бахмацкая Александра Игоревна

Плуготаренко Нина Константиновна, к.т. н. зав. кафедрой, доцент

Хлорирование воды – самый популярный способ ее дезинфекции, но не самый безопасный. Основные риски потребления воды из-под крана связаны с побочными продуктами, образуемыми хлором при соединении с другими веществами. Существуют данные, что это может способствовать возникновению раковых заболеваний. Более того, некачественная вода является причиной возникновения 90% заболеваний, а потребление воды хорошего качества способно продлить жизнь на 5-8 лет.

Пока хлорирование является наиболее проверенным и дешевым методом обеззараживания воды. В ближайшие 20 лет хлорирование воды будет применяться на большинстве станций водоподготовки всех российских водоканалов, постепенно вытесняясь альтернативными методами - озонированием и ультрафиолетом. Но они пока еще дороже хлорирования и не гарантируют от заражения уже обработанной воды после того, как она пошла по трубам. А потому отказываться от хлора еще рано. Во всяком случае, когда от хлора отказались в Перу для сокращения числа раковых заболеваний, то это привело к тяжелой вспышке холеры.

Наиболее важной проблемой хлорирования является высокая активность хлора, он вступает в химические реакции со всеми органическими и неорганическими веществами, находящимися в воде. В воде из поверхностных источников (которые в основном являются источниками водозабора) находится огромное количество сложных органических веществ природного происхождения, а также в большинстве крупных промышленных городов в воду попадают с промышленными стоками красители, ПАВ, нефтепродукты, фенолы и другие опасные вещества.

При хлорировании воды, образуются хлорсодержащие токсины, мутагенные и канцерогенные вещества и яды, в том числе диоксиды, а именно:

- хлороформ, обладающий канцерогенной активностью;
- дихлорбромметан, хлоридбромметан, трибромметан-обладающие мутагенными свойствами;
- 2,4,6-трихлорфенол, 2-хлорфенол, дихлорацетонитрил, хлоргиередин, полихлорированные бифенилы – являющихся иммунотоксичными и канцерогенными веществами;
- тригалогенметаны - канцерогенные соединения хлора.

Следует заметить, что содержание веществ, являющихся реагентами в реакциях образования вредных, канцерогенных веществ, как правило, не превышает ПДК в водопроводной воде, а вот содержание продуктов этих реакций, напротив, зачастую превосходит их ПДК.

В данной работе с использованием программы «ChemicalWorkbench» был проведен расчет термодинамических параметров реакций образования канцерогенов из веществ, следовые количества которых, могут находиться в воде. Результаты расчета термодинамики образования некоторых из вышеперечисленных веществ приведены на рисунках 1 и 2. Изменение энергии Гиббса в диапазоне температур от 298К до 323К имеют отрицательные значения, что свидетельствует о том, что данные реакции протекают в стандартных условиях.

Рис.1. Термодинамика реакции образования хлороформа

Термодинамика реакции образования хлороформа

Рис.2. Термодинамика реакции образования трибромметана

Было установлено, что операция хлорирования питьевой воды с целью её обеззараживания может повысить токсичность воды в 2-3 раза по сравнению с исходной. Эксперименты по лабораторному хлорированию воды с содержащей фенол вместо одного ПДК по фенолу до хлорирования (норма) мы имеем в питьевой воде пять ПДК по трихлорфенолу после хлорирования.

Аналогично, было посчитано, дихлорацетонитрил (его ПДК – 0,7 мг/л) в 7 раз токсичнее ацетонитрила (ПДК- 0,1 мг/л) при хлорировании которого он получен.

Эти и другие хлорпроизводные соединения обладают канцерогенными свойствами. Они не вызывают острого отравления, но зато последствий их хронического воздействия не удастся избежать никому. Это болезни органов дыхания, желудочно-кишечного тракта, аллергия, инфекционные заболевания, ухудшение состояния зубов, щитовидной железы и даже генетической системы.

После очистки и обеззараживания вода на водоканалах подвергается анализу по основным показателям качества воды, предусмотренным в ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая».

Согласно ГОСТу 2874-82 «Вода питьевая», концентрация химических веществ, встречающихся в природных водах или добавляемых к воде в процессе ее обработки, не должны превышать нормативов, указанных в ГОСТ.

Следует заметить, что это далеко не полный перечень опасных веществ, входящих в состав водопроводной воды, а так же образованных в результате её обеззараживания. Таким образом, по ГОСТу вода соответствует норме, но не производится должной проверки на хлорорганику.

Общее число химических веществ, загрязняющих природные воды и оказывающих неблагоприятное воздействие на здоровье человека, в настоящее время превышает 50 000. Их содержание в воде строго регламентировано требованиями СанПиН. Предельные концентрации некоторых канцерогенных веществ, нормируемых СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды

централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества" приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Нормативы содержания канцерогенных веществ согласно
СанПиН 2.1.4.1074-01

Наименование вещества	Величина норматива в мг/л	Показатель вредности	Класс опасности
Трихлорфенол	0,004	орг. привк.	4
Трибромметан	0,1	с. -т.	2
Хлороформ	0,2	с. -т.	2
Хлорфенол	0,001	орг. зап.	4
Дихлорметан	7,5	орг. зап.	3
Четыреххлористый углерод	0,006	с.-т.	2
Дибромхлорметан	0,03	с.-т.	2

В ходе работы была реализована оценка канцерогенного риска для ситуации загрязнения питьевой воды рядом канцерогенных веществ, в концентрации равной ПДК при ее употреблении в ежедневном количестве 3 л на протяжении периода ожидаемой продолжительности жизни 70 лет и среднем весе человека в популяции 70 кг. Результаты расчета приведены в Таблице 2.

Риски четыреххлористого углерода, трихлорфенола и хлороформа входят в диапазон (индивидуальный риск в течение всей жизни более 1×10^{-6} , но менее 1×10^{-4}), который соответствует предельно допустимому риску, т.е. верхней границе приемлемого риска. Именно на этом уровне установлено большинство зарубежных и рекомендуемых международными организациями гигиенических нормативов для населения в целом

Риски соответствующие дихлорметану и дибромхлорметану входят в диапазон (индивидуальный риск в течение всей жизни более 1×10^{-4} , но менее 1×10^{-3}), который приемлем для профессиональных групп и неприемлем для населения в целом. Появление такого риска требует разработки и проведения плановых оздоровительных мероприятий.

Таблица 2

Величина канцерогенного риска перорального воздействия от употребления
питьевой воды

Показатель	Канцерогенный риск
Дибромхлорметан	$1,08 \cdot 10^{-4}$
Четыреххлористый углерод	$3,34 \cdot 10^{-5}$
Дихлорметан	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Трихлорфенол	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Хлорфенол	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Хлороформ	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Также, нельзя оставить незамеченной проблему содержания метана в воде. При помощи программы «FactSage» были просчитаны трехкомпонентные фазовые диаграммы при различных температурах, одна из которых представлены на рисунке 3. Данная программа позволяет сделать вывод о возможных продуктах реакции, в зависимости от компонентов, задаваемых в мольных долях. Нами рассматривалась точка, в которой содержание воды приближено к 100%.

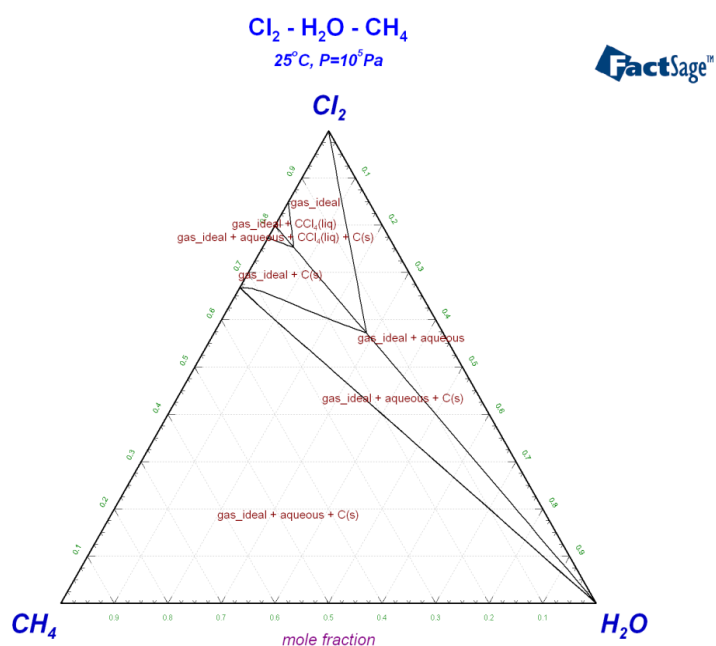


Рис. 3. Трехкомпонентная диаграмма Cl₂-H₂O-CH₄ при 25 °С

4.
Фрагмент
выходного
файла

программы «FactSage»

Так же программа позволяет определить наиболее вероятные продукты реакций, с точки зрения термодинамики, и содержание этих продуктов. На рисунке 4 изображен фрагмент выходного файла программы «FactSage».

Следует заметить, что содержание веществ, являющихся реагентами в реакциях образования вредных, канцерогенных веществ, как правило, не превышает ПДК в водопроводной воде, а вот содержание продуктов этих реакций, напротив, зачастую превосходит их ПДК. Также с использованием программы «FactSage», наглядно видно, что с ростом температуры повышается вероятность образования канцерогенных веществ, таких как дихлорметан и дибромхлорметан.

Проведен анализ методов очистки воды, на предмет устранения хлорорганики и прочих канцерогенов. Можно сделать вывод, что наиболее эффективны методы очистки основанные на применении активированного угля. Так как гранулированные активированные угли очищают воду от различных органических примесей, а также от активного хлора. Исследование анализаторов остаточного хлора показало, что фотометры, тест-полоски и тест боксы способны выявлять содержание в воде широкого круга соединений, но галогенсодержащие и другую хлорорганику идентифицировать, не способны. Единственным известным методом определения концентрации галогенсодержащих является газожидкостная хроматография – дорогостоящий и трудоёмкий процесс, что затрудняет его повсеместное применение на водоочистных станциях и водоканалах.

Безусловно, отказаться от хлорирования пока не представляется возможным, но следует ужесточить контроль над концентрациями веществ, которые являются, продуктами реакций образования канцерогенов на стадии водоподготовки. Так же следует обратить внимание, что ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» не предусматривает контроля за ПДК опасных веществ, в том числе, в том числе образованных в результате взаимодействия активного хлора с различными органическими веществами, изначально содержащимися в воде в концентрациях не превышающих ПДК. В результате исследования, был предложен подход расчета рисков с прогнозом возможных

последствий к установлению новых нормативов по воде, т.к. из проведенных экспериментов видно, что согласно существующим нормативом риски имеют место.