

## TOXIC ORGANO-CHLORINE COMPOUNDS IN THE CHLORINATED DRINKING WATER OF THE DNIPRO BASIN CITIES

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

## ТОКСИЧНІ ХЛОРООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ У ХЛОРОВАНІЙ ПИТНІЙ ВОДІ МІСТ ДНІПРОВСЬКОГО БАСЕЙНУ



**ПРОКОПОВ В.О.,  
ТРУШ Є.А.,  
КУЛІШ Т.В.,  
СОБОЛЬ В.А.**

ДУ "Інститут громадського здоров'я ім. О.М. Марзєєва НАМН України", м. Київ

УДК:614.777:628.166:546.121

**Ключові слова:**  
питна вода,  
водопідготовка,  
хлорування  
(хлорамін, хлор-газ),  
хлорорганічні  
сполуки, леткі ТГМ,  
нелеткі і ГУК.

сновними джерелами водопостачання в Україні є поверхневі водні об'єкти. Традиційна технологія підготовки питної води із поверхневих джерел найчастіше передбачає застосування хлору, який, з одного боку, гарантує епідемічну безпеку води, а з іншого – призводить до утворення побічних продуктів дезінфекції (ППД), зокрема хлорорганічних сполук (ХОС), у результаті взаємодії хлору з розчиненими у природній воді органічними речовинами. Більшість ідентифікованих у воді ХОС має експериментально встановлену високу токсичність, канцерогенність і мутагенну активність [1-3].

Найбільшу групу хлорорганічних речовин, що утворюються під час водопідготовки, складають леткі тригалогенметани (ТГМ) [4]. Основними представниками нелетких компонентів є галогеноцтові кислоти (ГОК), які за вмістом у хлорованій питній воді посідають друге місце після ТГМ [5]. На рисунку 1 представлено узагальнену інформацію щодо основних ППД води – хлорорганічних речовин, зокрема пріоритетних ТГМ та ГОК.

Контроль якості питної води централізованих систем водопостачання на вміст летких ХОС (ТГМ) розпочався в Україні лише в останні роки, тоді як ГОК не вивчалися зовсім. Нормативи на ці речовини у питній воді не були розроблені, контроль їх у воді не передбачався. ВООЗ, враховуючи їхню канцерогенну та мута-

генну активність, віднесла ГОК до пріоритетних забруднювачів питної води і встановила нормативні величини для монохлороцтової, дихлороцтової, трихлороцтової та деяких комбінацій галогеноцтових кислот (рис. 1).

З 2001 року і донині нами проводяться комплексні дослідження летких ХОС у хлорованій питній воді. У 2014 році вперше в Україні були розпочаті також дослідження хлорованої питної води на вміст 9-ти нелетких ГОК [6]. Дослідження летких і нелетких ХОС проводяться за різними напрямками: утворення, поведінка, видалення, біологічна дія на організм, вплив на здоров'я населення, канцерогенний ризик для здоров'я людей тощо [7-9].

**Метою досліджень** було визначити та оцінити фактичні рівні ТГМ та ГОК у воді при хлоруванні (хлорамін, газоподібний хлор) на різних етапах водопідготовки на водопроводах міст Дніпровського басейну (Києва та Запоріжжя).

**Матеріали і методи.** Предметом досліджень у м. Києві була вода Дніпровського та Деснянського водопроводів, відібрана на різних етапах традиційної технологічної схеми водопідготовки, в якій для очищення та знезараження води використовується метод хлорування з преамонізацією. У м. Запоріжжі (водопровід металургійного комбінату) вода досліджувалась після таких саме, як і на київських водопроводах очисних споруд, але тут для водопідготовки замість хло-

**ТОКСИЧЕСКИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ХЛОРИРОВАННОЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ ГОРОДОВ ДНЕПРОВСКОГО БАСЕЙНА**  
**Прокопов В.А., Труш Е.А., Кулиш Т.В., Соболев В.А.**

**Цель работы** – определить и оценить фактические уровни ТГМ и ГУК в воде при хлорировании (хлорамин, хлор-газ) на разных этапах водоподготовки на водопроводах городов Днепровского бассейна (Киев, Запорожье).

**Материалы и методы.** Предметом исследования в Киеве была вода Днепровского и Деснянского водопроводов, для очистки и обеззараживания которой используется метод хлорирования с преамонизацией. В г. Запорожье на водопроводе меткомбината вода исследовалась после таких же, как и на киевских водопроводах очистных сооружений, но тут в водоподготовке вместо хлорамина используется хлор-газ. В питьевой воде определяли 7 летучих и 9 нелетучих ХОС (ТГМ и ГУК). Определение проводили стандартизированными методами на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000-М».

**Результаты.** Исследования, проведенные на киевских водопроводах, продемонстрировали присутствие ХОС в питьевой воде на различных

этапах подготовки: летучих ТГМ (хлороформ и дихлорбромметан) и нелетучих ГУК (монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот) в пределах ПДК. На водопроводе Запорожского меткомбината в питьевой воде определены не только высокие уровни ХФ (>2ГДК), но и значительно больше, чем на киевских водопроводах, концентрации монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот.

**Выводы.** Определено, что при хлорировании воды рек днепровского бассейна образуются одновременно летучие (ТГМ) и нелетучие (ГУК) токсичные ХОС. При этом приоритетным из числа образованных в воде ТГМ является хлороформ (ХФ), а для ГУК – монохлоруксусная кислота (МХУК). Содержание ХФ и МХУК в воде водопроводных станций, где в технологии водоподготовки используется хлорирование с преамонизацией, не превышает установленных нормативы. Использование в водоподготовке хлор-газа приводит к образованию в воде хлороформа и МХУК (в отдельных пробах) в концентрациях выше допустимых уровней.

**Ключевые слова:** питьевая вода, водоподготовка, хлорирование (хлорамин, хлор-газ), хлорорганические соединения, летучие ТГМ, нелетучие ГУК.

© Прокопов В.О., Труш Є.А., Куліш Т.В., Соболев В.А. СТАТТЯ, 2016.

раміну використовується хлор-газ. У питній воді серед летких ХОС визначались хлороформ, чотирихлористий вуглець, трихлоретилен, тетрахлоретилен, дибромхлорметан, дихлорбромметан, бромформ за методикою ДСТУ ISO 10301:2004 «Якість води. Визначення високолетких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії». Для визначення нелетких ГОК, а саме: 9 основних речовин (монохлороцтової, дихлороцтової, трихлороцтової, дихлорбромцтової, дибромхлороцтової, монобромцтової, бромхлороцтової, дибромцтової та трибромцтової кислот) використовували МП УВК 1.100 – 2010 «Методика виконання измерений массовой концентрации 9 галогенуксусних кислот в питьевой воде, воде источников водоснабжения методом реакционной газовой хроматографии с электрозахватным детектированием», розроблену та відпрацьовану на основі американської методики US EPA [10]. Визначення ХОС проводили на газовому хроматографі «Кристаллюкс 4000-М» з електроннозахватним детектором за допомогою капілярної колонки HP-5 довжиною 30 метрів та діаметром 0,32 мм.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Результати визначення у воді ТГМ та ГОК протягом 2014 року (чотири сезони) на етапах водоочисних споруд Дніпровського та Деснянського водопроводів м. Києва проілюстровано на рисунках 2 і 3. На них представлено лише ті ТГМ та ГОК, які були виявлені, інші леткі ХОС (чотирихлористий вуглець, трихлоретилен, тетрахлоретилен, бромформ) та нелеткі ГОК (дихлороцтова, монобромцтова, дибромцтова, трибромцтова, бромхлороцтова, дихлорбромцтова, дибромхлороцтова, кислоти) у воді були відсутніми.

Згідно з наведеними даними (рис. 2 і 3) навіть влітку, у найбільш сприятливий період для утворення у річковій воді летких ХОС, вміст у воді обох київських водопроводів хлороформу та дихлорбромметану після їх утворення та деякого зростання на етапах водопідготовки на виході з водопроводу не перевищував ГДК. Наявність бромованих хлорпохідних у питній воді на Дніпровському (дихлорбромметан) та Деснянському (дихлорбромметан та дибромхлорметан) водопроводах у незначних концентраціях може пояснюватися вмістом у вихідній воді відповідного галоген-йону.

У питній воді обох водопроводів було виявлено також дві нелеткі ХОС (монохлороцтову та трихлороцтову кислоти) у межах ГДК, їхні концентрації співставні, і лише у деяких випадках співвідношення між ними складають приблизно 2:1. Обидві ГОК реєструвалися у воді на усіх етапах водопідготовки, зокрема на заключному етапі (РЧВ) концентрація МХОК становила на Дніпровському водопроводі 1,4-14,7 мкг/дм<sup>3</sup>, на Деснянському – 1,3-10,5 мкг/дм<sup>3</sup>. Найбільша концентрація МХОК, як і ТХОК, реєструвалась у воді на перших двох етапах водопідготовки, проте на подальших етапах їхній вміст у воді практично не зменшувався або навіть збільшувався.

За період моніторингу найвищий сумарний вміст у питній воді (РЧВ) Дніпровського водопро-

воду ТГМ та ГОК становив 54,1 та 20,2 мкг/дм<sup>3</sup>, у воді Деснянського водопроводу – 53,7 мкг/дм<sup>3</sup> та 16,3 мкг/дм<sup>3</sup> відповідно, тобто ГОК приблизно у 2-2,5 рази було менше за ТГМ.

На річкових водопроводах м. Києва до введення методу хлорування з преамонізацією використовувався хлор-газ, при цьому у питній воді постійно реєструвався понаднормативний вміст ТГМ (саме хлороформу), що складав 2-3 ГДК. Заміна у технології водопідготовки агресивного хлор-газу на хлорування з преамонізацією, яке відрізняється значно меншою спроможністю до утворення ТГМ, ніж чисте хлорування, виявилась ефективним заходом з мінімізації утворення у воді не тільки летких ХОС (хлороформу), але й нелетких ХОС (МХОК). Їхні кон-

Рисунок 1

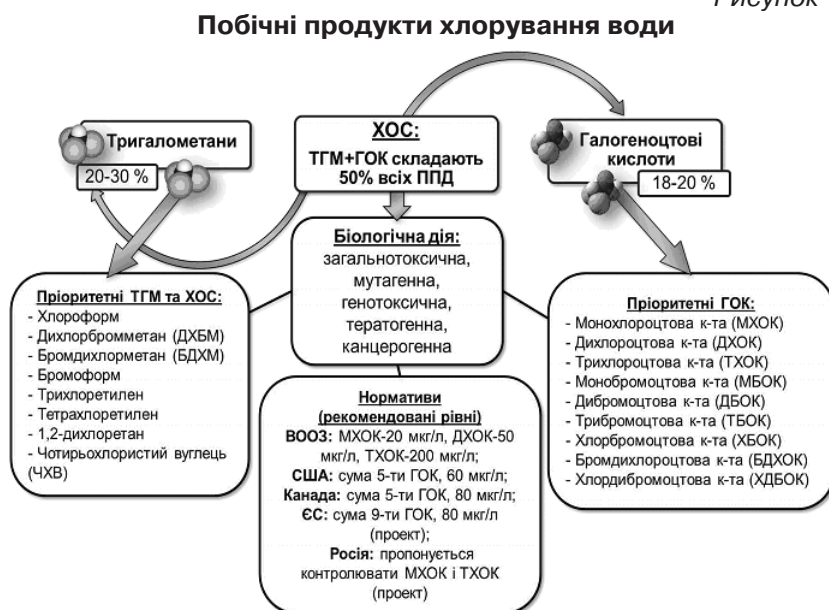
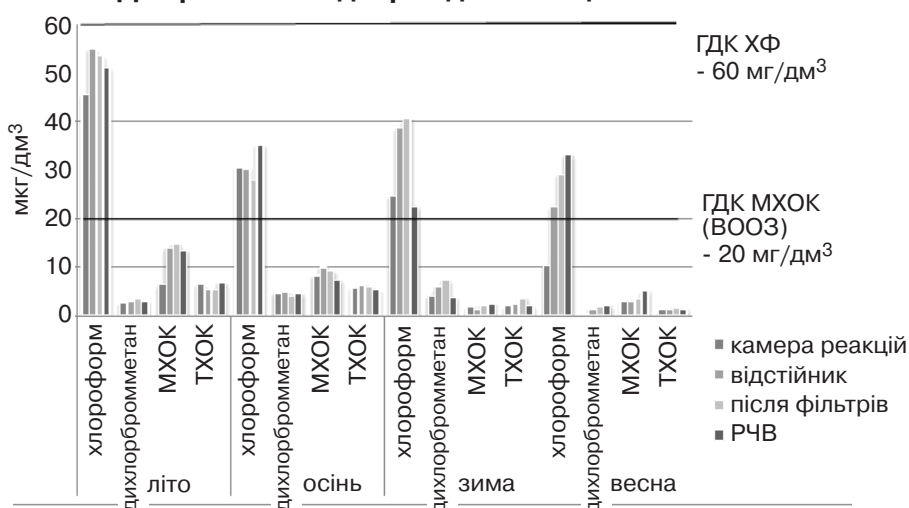


Рисунок 2

**Вміст ТГМ та ГОК на етапах підготовки питної води на Дніпровській водопровідній станції м. Києва\***



Примітки до рисунків 2 і 3:

\* – графік побудовано за середньосезонними даними.

TOXIC ORGANO-CHLORINE COMPOUNDS  
IN THE CHLORINATED DRINKING WATER  
OF THE DNIPRO BASIN CITIES

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

**Objective.** We identified and evaluated the factual THM and HAA levels in drinking water under the chlorination (chloramine, chlorine gas) at different stages of water treatment in waterm. We investigated the water of the rivers' Dnipro and Desna water-supply purified and disinfected with the application of the chlorination with preammoniation. At the metallurgical work's water-pipe in Zaporizhzhia, water was studied after the purification at the treatment facilities similar to the Kyiv ones, but chlorine gas was used instead of chloramine in water treatment there. 7 volatile and 9 non-volatile OCCs (THM and HAA) were identified in drinking water. The determination was carried out using the standardized methods with the help of the gas chromatograph "Kristalluiks 4000-M".

**Results.** Investigations, performed at the Kyiv water pipes, demonstrated a presence of organo-chlorine compounds in drinking water: volatile THMs (chloro-

form and dichlorobromomethane) and non-volatile OCCs (monochloroacetic and trichloroacetic acids) within the limits of the MAC. Not only the high levels of chloroform (>2 MPC) but also much higher concentrations of monochloroacetic and trichloroacetic acids than at the Kyiv water-supplies were identified in drinking water at the metallurgical work's water-pipe in Zaporizhzhia.

**Conclusions.** We established that volatile (THM) and non-volatile (HCS) toxic OCCs were formed under the Dnipro basin water chlorination simultaneously. Chloroform is a prior among the THMs formed in water and monochloroacetic acid (MCAA) – for HAA. The content of HF and MCAA in water of treatment facilities does not exceed the established standards where the chlorination with preammoniation is used. At the concentrations above the allowable levels, application of chlorine gas in water treatment leads to the formation of chloroform and MCAA (in some water samples).

**Keywords:** drinking water, water treatment, chlorination (chloramine, chlorine gas), organo-chlorine compounds, volatile THM, non-volatile HAA.

центрації у воді в усі сезони року не перевищували ГДК.

Нині на водопроводі Запорізького меткомбінату для підготовки питної води з дніпровської використовується хлор-газ. Дослідженнями питної води виявлено постійно високі рівні у ній ХФ (>2 ГДК), а також досить значні рівні двох ГОК: монохлороцтової (13,2-20,7 мкг/дм<sup>3</sup>) та трихлороцтової (4,4-18,1 мкг/дм<sup>3</sup>) кислот (рис. 4).

За літературними даними відомо, що основним фактором, який впливає на утворення ХОС у питній воді, є органічна складова (кількісно представлена показником перманганатної окиснюваності). За співставних рівнів органічних речовин у воді на досліджуваних водопроводах, але різних хлорокислювачах середньорічне значення у питній воді хлороформу на ВС меткомбінату у 3 рази, а дихлорбромметану – навіть у 5-7 разів було більшим, ніж на київських ВС (табл.).

Наведені дані свідчать про переваги використання хлорування з преамонізацією як ефективного заходу з попередження і зменшення до безпечних рівнів утворення ХОС (ТГМ та ГОК) у питній воді централізованих систем питного водопостачання.

#### Висновки

1. Встановлено, що при хлорванні води із поверхневих джерел (дніпровської води) утворюються водночас леткі (ТГМ) та нелеткі (ГОК) токсичні ХОС. При цьому пріоритетною речовиною з числа утворених у воді ТГМ є хлороформ, а з числа представників ГОК – монохлороцтова кислота.

2. Рівні хлороформу та МХОК у питній воді водопровідних стан-

цій, де у технології водопідготовки використовується хлорування з преамонізацією, зазвичай не перевищують встановлені для них нормативи. На відміну від хлораміну використання у водопідготовці хлор-газу призводить до утворення у питній воді хлороформу та МХОК (в окремих пробах) у концентраціях, значно вищих за допустимі рівні.

3. На утворення ТГМ та ГОК впливають одні й ті самі основні фактори: кількість та якість органічних речовин у вихідній воді, доза хлорокиснювача, час контакту, умови проведення знезараження тощо. Кожна з цих речовин окремо є високотоксичною, а одночасна присутність їх у хлорованій питній воді підсилює біологічну дію на організм, що зумовлює можливість зростання ризику формування різних, у тому числі онкологіч-

них, захворювань у населення через споживання хлорованої питної води. Таким чином, хоча в усіх випадках хлороформу утворюється у воді значно більше, ніж монохлороцтової кислоти, рівень вмісту ГОК порівняний з концентрацією ТГМ, що вказує на необхідність їх контролю при оцінці якості питної води.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Gray N.F. Drinking Water Quality: Problems and Solutions. Cambridge University Press; 2008 : 520 p.

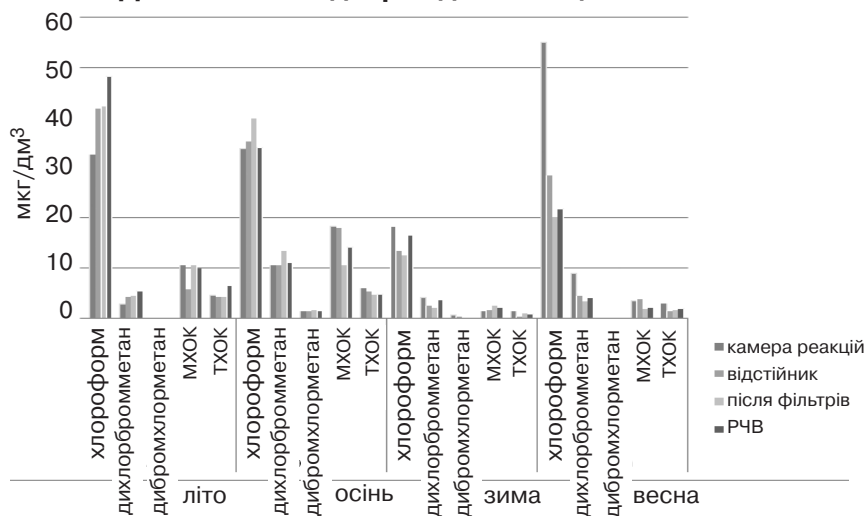
2. Schencka K.M., Sivaganesana M., Rice G.E. J. Toxicol Environ Health. 2009 ; 72 (7) : 461-467.

3. Richardson S.D., Plewa M.D., Wagner E.D., Schoeny R., Demarini D.M. Mutat. Res. 2007 ; 636 : 178-242.

4. Гюнтер Л.И. Летучие галогенорганические загрязнения

Рисунок 3

#### Вміст ТГМ та ГОК на етапах підготовки питної води на Деснянській водопровідній станції м. Києва\*



питьевых вод, образующиеся при водоподготовке / Л.И. Гюнтер, Л.П. Алексеева, М.С. Петрановская // Химия и технология воды. — 1985. — № 5. — С. 59-64.

5. Singer P.C. Water Supply. 2002 ; 2 (5) : 487-492.

6. Прокопов В.О. Галогеноцтові кислоти у хлорованій питній воді як гігієнічна проблема (систематизація та аналіз світової літератури) / В.О. Прокопов, Є.А. Труш, С.В. Гуленко та ін. // Гігієна населених місць. — 2013. — Вип. 1. — С. 88-99.

7. Прокопов В.О. Влияние хлорированной питьевой воды на заболеваемость населения раком ободочной кишки (эпидемиологическое исследование) /

1. Gray N.F. Drinking Water Quality: Problems and Solutions. Cambridge University Press ; 2008 : 520 p.

2. Schencka K.M., Sivaganesana M., Rice G.E. J. Toxicol Environ Health. 2009 ; 72 (7) : 461-467.

3. Richardson S.D., Plewa M.D., Wagner E.D., Schoeny R., Demarini D.M. Mutat. Res. 2007 ; 636 : 178-242.

4. Giunter I., Alekseeva L.P., Petranovskaia M.S. Khimii i tekhnologii vody. 1985 ; 5 : 59-64 (in Russian).

5. Singer P.C. Water Supply. 2002 ; 2 (5) : 487-492.

6. Prokopov V.O., Trush Ye.A., Hulenko S.V., Sobol V.A., Kulish T.V. Halohenotstovi kysloty u khlorovani pytnii vodi yak hiiienichna problema (systematyzatsiia ta analiz svi-

tovoi literatury) [Halogen Acetic Acids in the Chlorinated Drinking Water as a Hygienic Problem (Systematization and Analysis of the World Literature)]. In : Hiiienia naselenykh misty [Hygiene of Settlements]. Kyiv ; 2013 ; 61 : 88-99 (in Ukrainian).

7. Prokopov V.A., Shushkovska S.V. Dovkillia ta zdorovia. 2012 ; 3 (62) : 46-51 (in Russian).

8. Prokopov V.A., Gulenko S.V. Rol khlorirovanoi pitievoi vody v razvitii onkologicheskoi patologii [Role of the Chlorinated Drinking Water in the Development of Oncologic Pathology]. In : Zdorovie i okruzhaiushchaia sreda [Health and Environment]. Minsk ; 2013 ; 22 : 85-89 (in Russian).

9. Prokopov V.O., Zorina O.V., Trush Ye.A., Sobol V.A., Kulish T.V. Naturni doslidzhennia vmistu letkykh toksychnykh KhOS u pytnii vodi raionnykh vodoprovodnykh merezh m. Kyieva [Field Investigations of the Content of Volatile Toxic COS in Drinking Water of the Regional Water-Supply Pipeline Networks of the City of Kyiv]. In : Aktualni pytannia hiiieny ta ekolohichnoi bezpeky Ukrainy [Actual Issues of Hygiene and Ecological Safety of Ukraine]: Abstracts. Kyiv ; 2014 ; 14 : 54-57 (in Ukrainian).

10. U.S. Environmental Protection Agency Method 552.2 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, Rev. 1.0. Cincinnati, Ohio ; 1995 : 55 p.

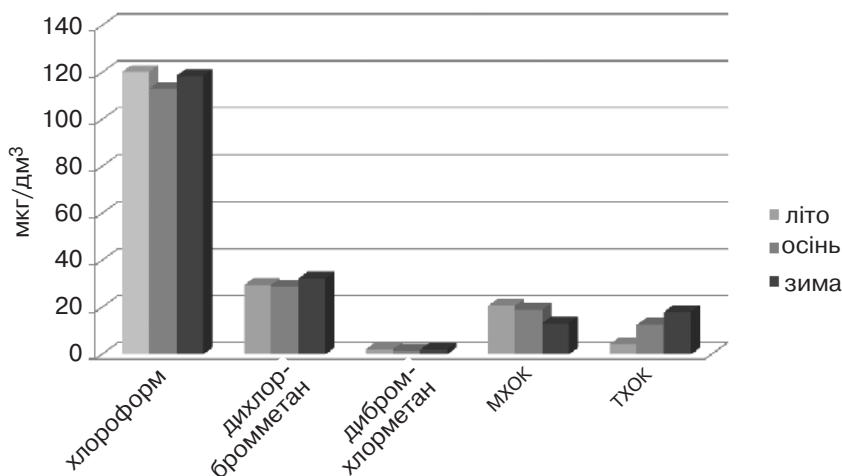
Надійшла до редакції 24.10.2015

Таблиця

#### Порівняльна характеристика середньорічних значень основних виявлених летких та нелетких ХОС у питній воді міст Дніпровського басейну

Показник	Водопровідні станції								
	Дніпровська, м. Київ			Деснянська, м. Київ			ВС меткомбінату, м. Запоріжжя		
Органічні речовини, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Перманганатна окиснюваність								
Вихідна вода	6,9-10,7			3,4-6,9			6,4-11,0		
Питна вода	3,32-5,3			3,12-4,24			5,9-7,68		
Реагенти, мг/дм <sup>3</sup>	Знезаражуючий засіб								
	Хлорамін Cl <sub>2</sub> : 1,2-4,5; NH <sub>3</sub> : 0,1- 0,5						Хлор-газ Cl <sub>2</sub> : 3,25-6,25		
	Коагулянт								
	Гідроксохлорид алюмінію = 40-90						Гідроксохлорид алюмінію = 40-65		
ХОС (РЧВ), мкг/дм <sup>3</sup>	min	max	серед.	min	max	серед.	min	max	серед.
Хлороформ	22,4	59,7	39,4	16,4	64,5	36,5	93,2	138,1	117,3
Дихлорбромметан	2,2	6,7	4,0	3,6	12,5	7,9	22,0	40,9	30,2
Дибромхлорметан	-	-	-	0,5	1,4	1,2	1,0	4,5	1,9
МХОК	1,7	13,4	6,2	2,0	9,9	3,6	7,5	27,7	17,6
ТХОК	1,4	6,9	3,9	0,8	6,4	2,3	1,6	31,9	11,7

#### Вміст галогенорганічних сполук у питній воді водопроводу Запорізького меткомбінату



В.А. Прокопов, С.В. Шушковская // Довкілля та здоров'я. — 2012. — № 3 (62). — С. 46-51.

8. Прокопов В.А. Роль хлорированной питьевой воды в развитии онкологической патологии / В.А. Прокопов, С.В. Гуленко // Здоровье и окружающая среда: сб. науч. трудов. — 2013. — Вып. 22. — С. 85-89.

9. Натурні дослідження вмісту летких токсичних ХОС у питній воді районних водопровідних мереж м. Києва / В.О. Прокопов, О.В. Зоріна, Є.А. Труш та ін. // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України: зб. тез доповідей наук.-практ. конф. — К., 2014. — Вип. 14. — С. 54-57.

10. Method 552.2 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, Rev. 1.0. Cincinnati, Ohio ; 1995 : 55 p.

REFERENCES