© Хлыстов И.А., Щукина Д.А., Кузьмина Е.А., Плотко Э.Г., Брусницына Л.А., 2020

УДК 614.7:546.26.027:547]:006.03

Подходы к нормированию органического углерода и необходимость его обязательного контроля в питьевой воде

И.А. Хлыстов[1], Д.А. Щукина[1,2], Е.А. Кузьмина[3], Э.Г. Плотко[1], Л.А. Брусницына[4]

[1]ФБУН «Екатеринбургский медицинский - научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промышленных предприятий» Роспотребнадзора, ул. Попова, 30, г. Екатеринбург, 620014, Российская Федерация

[2]Кафедра экспериментальной биологии и биотехнологий УрФУ, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620026, Российская Федерация

[3]ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора, Варшавское шоссе, 19А, г. Москва, 117105, Российская Федерация

[4]МУП «Водоканал», ул. Царская, 4, г. Екатеринбург, 620075, Российская Федерация

Резюме: *Введение.* На сегодняшний день накопление органогенных элементов в поверхностных водоемах в основном обусловлено интенсификацией техногенной деятельности человека. Содержащиеся в воде органические вещества могут нести определенную опасность здоровью человека при использовании водоемов для питьевых и рекреационных целей. Существующие технологии водоподготовки не обеспечивают полную очистку воды, и часть органических веществ (их низкомолекулярная фракция) остается в воде. В процессе хлорирования возникает опасность образования галогенированных побочных продуктов, обладающих, в том числе, канцерогенным эффектом на организм. *Цель исследования.* Обоснование нормативного значения показателя «Общий органический углерод» (ООУ) в воде, подвергающейся обеззараживанию с помощью хлора. *Материалы и методы.* Проведен анализ результатов лабораторных исследований воды источников хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Екатеринбурга, и на этапах водоподготовки за периоды 2013–2014, 2017 гг. выполнена оценка риска для здоровья человека, построены прогностические модели образования побочных продуктов. *Результаты.* В воде после хлорирования, по сравнению с исходными показателями, обнаружено снижение концентраций ООУ в 1,5 раз, увеличение концентраций хлороформа в 24,5–80,2 раза, увеличение суммарного содержания тригалометанов в 22,9–54,5 раза. Наиболее значимые неканцерогенные риски выявлены от воздействия хлороформа в группе детей 0–6 лет (HQ составил 1,150). Индивидуальные канцерогенные риски при воздействии бромоформа и дибромхлорметана в воде перед подачей в разводящую сеть относятся к первому диапазону значений (менее 1×10^{-6}), риски от бромдихлорметана и хлороформа – ко второму диапазону (от 1×10^{-6} до 1×10^{-4}). Разработана математическая модель зависимости содержания побочных продуктов от предикторов. *Заключение.* Полученная модель позволяет прогнозировать образование хлорорганических соединений на стадии проектирования технологии водоподготовки. Общий органический углерод – важный показатель, который должен контролироваться на этапах водоподготовки с целью обеспечения безопасности питьевой воды и эффективности ее очистки.

Ключевые слова: общий органический углерод, нормирование, питьевая вода, тригалометаны.

Для цитирования: Хлыстов И.А., Щукина Д.А., Кузьмина Е.А., Плотко Э.Г., Брусницына Л.А. Подходы к нормированию органического углерода и необходимость его обязательного контроля в питьевой воде // Здоровье населения и среда обитания. 2020. № 9(330). С. 61–66 DOI: https://doi.org/10.35627/2219-5238/2020-330-9-61-66

Approaches to Regulating Organic Carbon and the Necessity of Its Obligatory Monitoring in Drinking Water

I.A. Khlystov[1], D.A. Shchukina[1,2], E.A. Kuzmina[3], E.G. Plotko[1], L.A. Brusnicyna[4]

[1]Yekaterinburg Medical Research Center for Prophylaxis and Health Protection in Industrial Workers, 30 Popov Street, Yekaterinburg, 620014, Russian Federation

[2]Department of Experimental Biology and Biotechnologies, Ural Federal University, 19 Mir Street, Yekaterinburg, 620026, Russian Federation

[3]Federal Center for Hygiene and Epidemiology, 19A Varshavskoe Avenue, Moscow, 117105, Russian Federation

[4]Yekaterinburg Vodokanal, 4 Tsarskaya Street, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation

Summary. *Background*: Current accumulation of organogenic elements in surface waters is mainly attributed to intensive anthropogenic activities. Waterborne organic matter may endanger human health when using surface waters for drinking and recreational purposes. Applied techniques of water treatment fail to ensure complete water purification and part of organic substances (their low molecular weight fraction) still remains. Chlorination of drinking water can generate a variety of halogenated by-products having adverse health effects in humans including carcinogenic ones. Our *objective* was to substantiate the reference value for total organic carbon (TOC) in water disinfected by chlorine. *Materials and methods*: We analyzed the results of laboratory testing of surface and treated water samples taken in Yekaterinburg in 2013–2014 and 2017, carried out health risk assessment, and built predicative models of by-products formation. *Results*: We established that, following chlorination, TOC concentrations became 1.5 times lower while chloroform and total trihalomethane concentrations became 24.5–80.2 and 22.9–54.5 times higher than initial values, respectively. The most significant non-carcinogenic risks were estimated for children aged 0-6 years from exposures to chloroform (HQ = 1.150). Individual carcinogenic risks from exposures to bromoform and dibromochloromethane as measured in water before its supplying to the distribution system, referred to the first value range (less than 1×10^{-6}) while risks from bromodichloromethane and chloroform exposures fell in the second range (from 1×10^{-6} to 1×10^{-4}). The mathematical model of the correlation between predictors (temperature, reaction time, pH, and certain chemical compounds) and levels of by-products was built. *Conclusions*: Our model makes it possible to predict generation of organochlorine compounds at the design stage of water treatment technique. Total organic carbon is an important indicator that should be monitored at the stages of water treatment to ensure safety of drinking water and efficiency of its disinfection.

Keywords: total organic carbon, regulation, drinking water, trihalomethanes.

For citation: Khlystov IA, Shchukina DA, Kuzmina EA, Plotko EG, Brusnicyna LA. Approaches to regulating organic carbon and the necessity of its obligatory monitoring in drinking water. *Zdorov'e Naseleniya i Sreda Obitaniya*. 2020; (9(330)):61–66. (In Russian) DOI: https://doi.org/10.35627/2219-5238/2020-330-9-61-66

Author information: Khlystov I.A., https://orcid.org/0000-0002-4632-6060; Schukina D.A., https://orcid.org/0000-0003-1645-9054; Kuzmina E.A., https://orcid.org/0000-0002-0723-8674; Plotko E.G., https://orcid.org/0000-0002-3031-2625; Brusnicyna L.A., https://orcid.org/0000-0001-7203-3547.

Введение. Органические соединения поступают в природные поверхностные водоемы с опадом, поверхностным стоком, а также образуются в результате фотосинтеза в самом водоеме. Накопление органических остатков, а также азота и фосфора, может вызвать эвтрофикацию водоемов, в результате чего ухудшаются химические и микробиологические показатели воды. При эвтрофикации избыток питательных компонентов инициирует размножение первичных продуцентов (фитопланктон, водные растения, цианобактерии) [1]. Количество азота, которое потребуется для синтеза нового клеточного материала, зависит от отношения C/N в микробной биомассе [2]. Сине-зеленые водоросли производят довольно опасные токсины (алкалоиды, низкомолекулярные пептиды и т. д.). При попадании в воду эти токсины могут оказывать вредное воздействие на людей и животных [3]. Избыточное поступление биогенных элементов в водоемы, как правило, связано с нарушением технологий мелиорации и ирригации, а также с промышленными сбросами. Прогнозируемое повышение уровня мирового океана вследствие парникового эффекта и таяния ледников может привести к подтоплению прибрежных территорий и дополнительному привнесению органогенов в водоемы.

Через грязную воду осуществляется перенос возбудителей опасных инфекционных заболеваний. Органические соединения также влияют на органолептические свойства воды. Запах естественного происхождения обычно связан с наличием фитопланктона и с деятельностью бактерий, разлагающих органические вещества. Причиной появления мутности воды может быть наличие в ней органических примесей или живых организмов (бактерио-, фито- или зоопланктона). Мутность питьевой воды, согласно ГОСТ Р 57164–2016[1], нормируется из-за того, что мутная вода защищает микроорганизмы при ультрафиолетовом обеззараживании и облегчает рост бактерий. Цветность воды тесно связана с количеством почвенных гуминовых соединений в ней: 1 мг гумусовых веществ увеличивает цветность на 5° [4]. В Российской федерации за период с 2013 по 2017 г. доля проб воды водоемов 1 категории, не соответствующих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, увеличилась с 21,5 % до 25,9 %, по микробиологическим – с 16,6 % до 17,9 %.

Присутствие в воде молекул гумусовых веществ (ГВ; гуминовых и фульвокислот), как правило, не приводит к негативным эффектам в отношении здоровья человека и животных. Гуминовая кислота (ГК) вызывает апоптоз и обладает различными фармакологическими свойствами, включая противовоспалительное и антипролиферативное действие. С другой стороны, ГВ обладают свойством сорбировать радиоактивные элементы, тяжелые металлы, пестициды и гербициды [5, 6]. В результате этого взаимодействия образуются токсичные для организма соединения.

Использование хлора в качестве дезинфицирующего средства для воды подвергается тщательному контролю из-за его способности реагировать с природным органическим веществом с образованием побочных продуктов – галогенированных органических соединений[2]. Помимо хлора, образованию побочных продуктов также способствуют другие факторы (предикторы): температура, время реакции, pH и химические соединения [7, 8]. К побочным продуктам относятся тригалометаны (ТГМ), галогенкарбоновые кислоты, галоальдегиды, галогенкетоны, галонитрилы, галогенфенолы[3]. Однако наибольшего внимания заслуживает такая группа соединений, как ТГМ – хлороформ, бромоформ, бромдихлорметан, хлордибромметан – в связи с высокой вероятностью их образования, устойчивостью в воде и наличием неблагоприятных эффектов на здоровье человека, в том числе канцерогенных[4] [9, 10]. В зарубежных исследованиях с применением методов математического моделирования установлены зависимости между побочными продуктами и предикторами [11, 12].

В Директиве Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 3 ноября 1998 г. «О качестве воды, предназначенной для употребления людьми» вместо нормативного значения «общего органического углерода» (ООУ) имеется указание на то, что не должно быть аномальных изменений его концентраций и данный параметр не нужно измерять при снабжении менее 10 000 м^3 в день[5]. Согласно постановлению Европейской комиссии, с 25 декабря 2008 г. введено нормативное значение суммарной концентрации тригалометанов в питьевой воде 100 мкг/дм^3 (или 0,1 мг/дм^3)[6]. В Японии с апреля 2015 г. установлен норматив ООУ для питьевой воды[7] 3 мг/дм^3. Рекомендуемые концентрации ООУ для Британской Колумбии (Канада) – 4 мг/дм^3 для воды питьевых источников и 2 мг/дм^3 для очищенной воды. Отмечается, что, если ООУ в фильтрованной питьевой воде поддерживать на уровне ниже 2 мг/дм^3, существует вероятность

[1] ГОСТ Р 57164–2016 «Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности». Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 октября 2016 г. № 1412-ст.

[2] G. Amy, ed. Environmental Health Criteria 216: Disinfectants and Disinfectant By-products. Geneva: W.H.O.; 2000. 499 p.

[3] Pickup J. Euro Chlor (2010): Environmental safety of halogenated by-products from use of active chlorine. Euro Chlor Science Dossier. Brussels, Belgium; 2010. Доступно по: http://www.eurochlor.org. Ссылка активна на 10 июня 2020; Weinberg H.S., Krasner S.W., Richardson S.D., et al. The Occurrence of Disinfection By-Products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurrence Study. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency Athens; 2002. 460 p.

[4] Trihalomethanes in Drinking Water: Chloroform, Bromoform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane. USA: Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency; 2018. 440 p.; Toxicological profile for bromoform and dibromochloromethane. U.S. Department of health and human services; 2015. Доступно по: https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp130.pdf. Ссылка активна на 10 июня 2020.

[5] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Доступно по: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN. Ссылка активна на 10 июня 2020.

[6] European communities (drinking water) (No. 2) regulations // SI. 2007. № 278. Доступно по: http://www.irishstatutebook.ie/eli/2007/si/278/made/en/pdf. Ссылка активна на 10 июня 2020.

[7] Ministry of Health, Labour and Welfare (Japan). Drinking Water Quality Standards. Доступно по: https://www.mhlw.go.jp/english/policy/health/water_supply/4.html. Ссылка активна на 10 июня 2020.

того, что норматив ТГМ 0,1 мг/дм³ не будет превышен[8]. В Российской Федерации существует норматив содержания ООУ в воде для инъекций[9] – не более 0,5 мг/дм³. Согласно СанПиН 2.1.4.1116–02[10], для бутилированной воды 1 категории установлено нормативное значение ООУ на уровне 10 мг/дм³, для воды высшей категории – 5 мг/дм³. Питьевая вода на стадии водоподготовки и подачи потребителю чаще контролируется по общехимическим показателям (БПК, ХПК, перманганатная окисляемость), не дающим полной информации об органической составляющей воды. В связи с этим возникает необходимость введения такого показателя и установления его нормативного значения, гармонизированного с международными требованиями.

Цель исследования – обоснование нормативного значения показателя «общий органический углерод» в воде, подвергающейся обеззараживанию с помощью хлора.

Задачи:

1) выполнить ретроспективный анализ (гигиеническую оценку) данных специально спланированного мониторинга воды, изучить вариабельность ТГМ, предикторов их образования в источниках и на этапах водоподготовки;

2) провести оценку риска для здоровья человека от содержания галогенорганических продуктов, образующихся при хлорировании воды;

3) построить прогностические модели образования побочных продуктов при хлорировании воды, содержащей ООУ и другие предикторы.

Материалы и методы. Объектом исследования послужила вода из источников хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Екатеринбурга (Волчихинское водохранилище и Верх-Исетский пруд) и на этапах водоподготовки (перед фильтрацией и перед подачей в сеть) Западной фильтровальной станции (ЗФС), Головных сооружений водопровода (ГСВ), Фильтровальной станции «Сортировочная» (ФСС). Вода из Волчихинского водохранилища поступает на ЗФС и ГСВ, из Верх-Исетского пруда – на ГСВ и ФСС (в настоящее время эта станция не функционирует). Мониторинг показателей 2013–2014 гг. и 2017 г. проведен специалистами ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора совместно с МУП «Водоканал» г. Екатеринбурга и ФБУЗ ЦГиЭ в Свердловской области. Содержание ООУ определено методом термокаталитического окисления на автоматическом анализаторе фирмы Shimadzu. Неканцерогенные и канцерогенные риски для здоровья человека от воздействия ТГМ рассчитаны за период 2013–2014 гг. Для оценки степени вклада веществ-предикторов в содержание побочных продуктов хлорирования (хлороформ и сумма тригалометанов) были построены уравнения регрессии в программе STATISTICA 6.

Результаты исследования. В табл. 1–2 представлены результаты мониторинга ООУ, ТГМ и других химических соединений в источниках и после водоподготовки в г. Екатеринбурге за период 2013–2014 гг. Средняя концентрация ООУ в источнике ЗФС ниже по сравнению с источником ФСС и смешанной водой источника ГСВ. Разница в концентрациях ООУ в исходной воде и после хлорирования перед подачей на трех станциях водоподготовки в среднем составляет 1,5 раза.

Концентрации хлороформа в воде всех трех источников значительно ниже по сравнению со стадией после хлорирования. Увеличение концентраций хлороформа между исходной водой и перед подачей по трем станциям составляет: ЗФС – в 80,2 раза, ГСВ – в 24,5 раза, ФСС – в 41,5 раза. Превышений нормативных значений хлороформа (0,2 мг/дм³) во всех контрольных точках по средним и одиночным значениям концентраций не обнаружено.

При росте концентрации ООУ в источнике централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения наблюдается увеличение до 80 раз средних концентраций хлороформа. Увеличение концентраций суммы тригалометанов между исходной водой и перед подачей по трем станциям составляет: «ЗФС-подача» – в 54,5 раза, «ГСВ-подача» – в 22,9 раза, «ФСС-подача» – в 35,5 раза. На стадии «ЗФС-подача» вклад концентрации хлороформа в сумму ТГМ составляет 89,4 %, отношение концентраций суммы ТГМ/хлороформ 1,12. На стадии «ГСВ-подача» вклад концентрации хлороформа в сумму ТГМ составляет 89,9 %, отношение концентраций суммы

Таблица 1. **Содержание ООУ и суммы ТГМ в воде источников и после водоподготовки за период 2013–2014 гг., мг/дм³**
Table 1. **TOC and total trihalomethane concentrations in surface and treated water in 2013–2014, mg/dm³**

Станция / Site	Концентрация в воде источника, мг/дм³ / Concentration in surface water, mg/dm³	Концентрация в воде после водоподготовки, мг/дм³ / Concentration in treated water, mg/dm³
ЗФС/ Western water treatment plant (Volchikhinskoe reservoir)	7,23 (3,98–9,84)*	4,84 (2,83–6,6)
	0,00153 (0,00135–0,0071)	0,0834 (0,05555–0,11675)
ГСВ/ Water supply headworks (Verkh-Isetsky pond)	10,44 (6,56–14,9)	6,96 (4,76–8,9)
	0,00236 (0,0006–0,00875)	0,05405 (0,01555–0,11635)
ФСС/ Sortirovochnaya water treatment plant (Verkh-Isetsky pond)	11,48 (9,19–14,3)	7,83 (4,36–11,2)
	0,00226 (0,0012–0,0059)	0,08028 (0,0085–0,18855)

Примечание: * верхние значения – концентрации ООУ, нижние значения – концентрации ТГМ; значения представлены в формате «средние (минимальные-максимальные)».

Notes: * upper values show concentrations of total organic carbon, lower values – trihalomethane concentrations; the values are presented in the "average (min – max)" format.

[8] Moore D.R.J. Water Quality. Ambient Water Quality Criteria for Organic Carbon in British Columbia. Доступно по: https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/wqgs-wqos/approved-wqgs/organic-carbon-tech.pdf. Ссылка активна на 10 июня 2020.

[9] Руководство по качеству воды для применения в фармации. Методические рекомендации. Письмо от 3 февраля 2010 года № 05-МС-035.

[10] СанПиН 2.1.4.1116–02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества». М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2003. 28 с.

Таблица 2. **Содержание химических соединений (в том числе ТГМ) в воде источников и после водоподготовки за период 2013–2014 гг. (средние показатели)**

Table 2. **Average concentrations of chemicals (including THM) in surface and treated water, 2013–2014**

Показатель/Indicator	ЗФС / Western water treatment plant		ГСВ / Water supply headworks		ФСС / Sortirovochnaya water treatment plant	
	Источник / Source	Подача / Supply	Источник / Source	Подача / Supply	Источник / Source	Подача / Supply
Аммиак и аммоний-ион (по азоту), мг/дм³ / Ammonia and ammonium ion (by nitrogen), mg/dm³	0,29	0,16	0,44	0,23	0,55	0,25
Водородный показатель, ед. pH / Hydrogen index, unit pH	7,3	7,1	7,4	7,1	7,2	7,1
Щелочность, ммоль/дм³ / Alkalinity, mmol/dm³	1,23	1,11	1,13	1,01	1,13	1,10
Хлороформ, мг/дм³ / Chloroform, mg/dm³	0,00093	0,07459	0,00177	0,04861	0,00180	0,07474
Бромдихлорметан (дихлорбромметан), мг/дм³ / Bromodichloromethane (dichlorobromomethane), mg/dm³	0,00015	0,00719	0,00019	0,00361	0,00015	0,00472
Бромоформ, мг/дм³ / Bromoform, mg/dm³	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Дибромхлорметан, мг/дм³ / Dibromochloromethane, mg/dm³	0,00015	0,00142	0,00015	0,00166	0,00015	0,00102
Сумма тригалометанов, мг/дм³ / Total trihalomethanes, mg/dm³	0,00153	0,08340	0,00236	0,05405	0,00226	0,08028

ТГМ/хлороформ 1,11. На стадии «ФСС-подача» вклад концентрации хлороформа в сумму ТГМ составляет 93,1 %, отношение концентраций суммы ТГМ/хлороформ 1,07. Превышений суммарных концентраций ТГМ (рекомендованное значение Агентством EPA 0,1 мг/дм³) по средним значениям не обнаружено, тогда как по максимальным значениям на стадиях «ЗФС-подача», «ГСВ-подача», «ФСС-подача» превышения (от 1,2 до 1,9 раз) были зафиксированы в летний период 2013 и 2014 гг.

В табл. 3 представлены данные лабораторных исследований воды (стадия «ЗФС-подача») за 2017 г. В течение 2017 г. содержание ООУ перед подачей в сеть находилось в диапазоне 4,14–6,37 мг/дм³. Максимальная концентрация хлороформа составляет 0,088 мг/дм³, что ниже ПДК в питьевой воде.

Концентрации ООУ в исследованных источниках (Волчихинское водохранилище и Верх-Исетский пруд) сопоставимы с литературными данными по другим водоемам России. Концентрации ООУ в озерах Европейской части страны составляют 6,18–9,62 мг/дм³, в реках 4,72–16,67 мг/дм³ [4]. В озерах Западной Сибири выявлены следующие концентрации ООУ: в зоне тундры 1,25–14,6 мг/дм³, северной тайги 2,21–24,1 мг/дм³, средней тайги 1,52–20,3 мг/дм³, южной тайги 11,3–20,7 мг/дм³, лесостепи 19,0–39,4 мг/дм³ [13].

Из веществ группы ТГМ наиболее значимые неканцерогенные риски установлены для хлороформа: HQ у детей от 0 до 6 лет составляет 1,150. Значимый диапазон суммарного неканцерогенного риска (HI) для детей от 0 до 6 лет составляет 1,151–1,186, что свидетельствует о вероятности развития неблагоприятных эффектов со стороны ЦНС, гормональной системы, крови, печени, почек. Наибольший вклад в риск до 97 % вносит хлороформ.

Индивидуальные канцерогенные риски, рассчитанные по средним и максимальным концентрациям, при воздействии бромоформа и дибромхлорметана в воде перед подачей в разводящую сеть относятся к первому диапазону (в соответствии с руководством по оценке риска Р 2.1.10.1920–04[11]), характеризующему такие уровни риска, которые воспринимаются всеми людьми как пренебрежимо малые, не отличающиеся от обычных, повседневных рисков. Индивидуальный канцерогенный риск при воздействии бромдихлорметана в воде

Таблица 3. **Значения показателей в воде на стадии «ЗФС-подача» за 2017 г.**

Table 3. **Characteristics of disinfected water supplied by the Western Water Treatment Plant in 2017**

Показатель / Indicator	Значение (среднее ± ош. ср.) / Value (mean + SEM)
Температура, °С / Temperature, °С	9,0 ± 2,2
Водородный показатель, ед. pH / Hydrogen index, unit pH	7,26 ± 0,05
Ионы аммония, мг/дм³ / Ammonium ions, mg/dm³	0,409 ± 0,03
Общий органический углерод, мг/дм³ / Total organic carbon, mg/dm³	5,49 ± 0,19
Хлор остаточный суммар., мг/дм³ / Total residual chlorine, mg/dm³	1,18 ± 0,04
Доза хлора на первичное хлорирование, мг/дм³ / The dose of chlorine for primary chlorination, mg/dm³	2,41 ± 0,27
Время первичного хлорирования, мин / Time of primary chlorination, min	2,8 ± 0,05
Доза хлора на вторичное хлорирование, мг/дм³ / The dose of chlorine for secondary chlorination, mg/dm³	1,31 ± 0,15
Время вторичного хлорирования, мин / Time of secondary chlorination, min	188,4 ± 3,6
Общая щелочность, мг/дм³ / Total alkalinity, mg/dm³	1,27 ± 0,06
Хлороформ, мг/дм³ / Chloroform, mg/dm³	0,055 ± 0,006

[11] Р 2.1.10.1920–04 «Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду». М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 143 с.

перед подачей в разводящую сеть находится на уровне от $4{,}37 \times 10^{-6}$ до $1{,}31 \times 10^{-5}$ на ЗФС, от $2{,}64 \times 10^{-6}$ до $4{,}41 \times 10^{-6}$ на ГСВ и от $2{,}84 \times 10^{-6}$ до $7{,}94 \times 10^{-6}$ на ФСС и относится ко второму диапазону рисков. Доля бромдихлорметана в процентах от суммарного канцерогенного риска составляет от 46,5 до 61,4 на ЗФС, от 34,9 до 43,9 на ГСВ, от 37,5 до 37,7 на ФСС. Индивидуальный канцерогенный риск при воздействии хлороформа, содержащегося в питьевой воде после водоподготовки (перед подачей в разводящую сеть), находится на уровне от $4{,}73 \times 10^{-6}$ до $7{,}88 \times 10^{-6}$ на ЗФС, от $3{,}08 \times 10^{-6}$ до $7{,}88 \times 10^{-6}$ на ГСВ и от $4{,}43 \times 10^{-6}$ до $1{,}29 \times 10^{-5}$ на ФСС и относится ко второму диапазону рисков. Доля хлороформа в процентах от суммарного канцерогенного риска составляет от 36,9 до 50,3 на ЗФС, от 51,2 до 62,3 на ГСВ, от 58,8 до 60,9 на ФСС.

Суммарный канцерогенный риск для веществ из группы ТГМ составляет: от $9{,}4 \times 10^{-6}$ до $2{,}1 \times 10^{-5}$ на ЗФС, от $6{,}0 \times 10^{-6}$ до $1{,}3 \times 10^{-5}$ на ГСВ, от $7{,}5 \times 10^{-6}$ до $2{,}1 \times 10^{-5}$ на ФСС. Полученные значения относятся ко второму диапазону, что соответствует предельно допустимому риску, т. е. верхней границе приемлемого риска.

По регрессионным уравнениям, рассчитанным для питьевых источников, не установлено значимого вклада концентраций предикторов на содержание хлорорганических соединений ($p>0{,}05$). Это свидетельствует о невозможности синтеза побочных продуктов хлорирования в природных условиях. Присутствие в питьевых источниках ТГМ обусловлено вероятным их поступлением в результате хозяйственной и промышленной деятельности человека.

Уравнение для стадии «ЗФС-подача» (2013–2014 гг.):

$$(R^2 = 0{,}50)\ Хлороформ = 0{,}311690 + 0{,}012511 \cdot ООУ + 0{,}018476 \cdot NH4^+ - 0{,}044687 \cdot pH + 0{,}011739 \cdot Щелочность.$$

Уравнение для стадии «ФСС-подача» (2013–2014 гг.):

$$(R^2 = 0{,}64)\ Хлороформ = -0{,}210004 + 0{,}012022 \cdot ООУ - 0{,}079919 \cdot NH4^+ + 0{,}040221 \cdot pH - 0{,}071364 \cdot Щелочность.$$

Уравнение для стадии «ЗФС-подача» (2017 г.):

$$(R^2 = 0{,}99)\ Хлороформ = 0{,}255127 + 0{,}069686 \cdot Доза\ хлора\ на\ вторичное\ хлорирование - 0{,}004740 \cdot t,°C + 0{,}017694 \cdot ООУ + 0{,}021985 \cdot Время\ первичного\ хлорирования + 0{,}074956 \cdot Cl_{ост.\ сумм.} - 0{,}000114 \cdot Доза\ хлора\ на\ первичное\ хлорирование - 0{,}059658 \cdot pH - 0{,}050160 \cdot Общая\ щелочность.$$

В регрессионных зависимостях для питьевой воды за период 2013–2014 гг. со стадий «ЗФС-подача» и «ФСС-подача» выявлен значимый вклад предикторов ($p<0{,}05$) с коэффициентами детерминации R^2 0,50–0,64. На стадии «ЗФС-подача» содержание хлороформа в большей степени зависит от ООУ и водородного показателя. На стадии «ФСС-подача» содержание хлороформа преимущественно определяется ООУ и щелочностью. В уравнении регрессии с расширенным списком предикторов (данные 2017 г.) коэффициент детерминации R^2 составил 0,99 ($p < 0{,}05$). Увеличение количества предикторов повышает точность модели. Согласно полученной зависимости содержание хлороформа преимущественно зависит от дозы хлора на вторичное хлорирование, температуры, ООУ, остаточного суммарного хлора, водородного показателя, общей щелочности. Это подтверждает литературные данные о возможности образования побочных продуктов в процессе водоподготовки [12], установлении прямой зависимости образующихся ТГМ от содержания органического углерода в воде [8, 14, 15]. Полученная математическая зависимость согласуется с результатами моделирования в зарубежных исследованиях. Это позволит прогнозировать образование хлорорганических соединений при проектировании технологий водоподготовки.

На основании данных 2013–2014 гг. произведен расчет концентраций тригалометанов. Для этого вместо ПДК хлороформа в питьевой воде (0,2 мг/дм^3) было взято значение концентрации, полученное с помощью расчета:

0,1 мг/дм^3 (предельное рекомендуемое содержание тригалометанов в питьевой воде) · процент вклада хлороформа в суммарную концентрацию тригалометанов (по данным 2013–2014 гг.) / 100 %.

Рассчитанные концентрации хлороформа для точек (подача): «ЗФС-подача» 0,0894 мг/дм^3, «ГСВ-подача» 0,0899 мг/дм^3, «ФСС-подача» 0,0931 мг/дм^3. Путем подстановки в регрессионное уравнение с наибольшим значением $R^2 = 0{,}99$ («ЗФС-подача», 2017 г.) концентраций хлороформа вычислены предельные концентрации ООУ. Они составили 7,50 мг/дм^3 для стадии «ЗФС-подача», 7,53 мг/дм^3 для стадии «ГСВ-подача», 7,71 мг/дм^3 для стадии «ФСС-подача». Однако эти величины в 1,4–1,6 раз выше реальных значений ООУ, измеренных в воде на стадии подачи фильтровальных станций 2013–2014 гг. При таких концентрациях ООУ все еще возможно превышение установленного Агентством EPA содержания ТГМ 0,1 мг/дм^3.

Исходя из существующих иностранных нормативов, литературных данных о содержании ООУ в водоемах, результатов лабораторных исследований, рассчитанных значений рисков и проведенного моделирования, рекомендуется установить нормативное значение ООУ для питьевой воды перед хлорированием на уровне 5 мг/дм^3, используя коэффициент запаса 1,5. Это гарантирует снижение вероятности образования ТГМ до уровня, при котором их максимальные концентрации после хлорирования ниже ПДК, что исключает возможность возникновения рисков для здоровья человека. Данную концентрацию предлагается ввести в Российской Федерации впервые с целью гармонизации с международными требованиями к качеству воды.

Выводы

1. Избыточное содержание органических соединений ухудшает органолептические, химические и санитарно-эпидемиологические показатели воды. Используемый в процессе водоподготовки хлор взаимодействует с органическими веществами, образуя вредные для здоровья человека галогенированные продукты:

хлороформ, дихлорбромметан, дибромхлорметан, бромоформ. Между количеством тригалометанов и органическим углеродом в воде существует прямая зависимость.

2. Математическая модель зависимости содержания побочных продуктов хлорирования от предикторов, включая общий органический углерод и дозу хлора при хлорировании, согласуется с результатами зарубежных исследований и позволяет прогнозировать образование хлорорганических соединений при проектировании технологий водоподготовки.

3. Общий органический углерод – важный показатель, характеризующий состояние источников водоснабжения, который должен контролироваться на этапах водоподготовки с целью обеспечения безопасности питьевой воды и эффективности ее очистки.

4. Результаты исследования позволили обосновать и утвердить гигиенический норматив «общий органический углерод» в питьевой воде перед хлорированием с последующим внесением в нормативные документы с целью обязательного его контроля.

Информация о вкладе авторов: Концепция и дизайн исследования: Хлыстов И.А., Кузьмина Е.А., Плотко Э.Г. Сбор и обработка данных, статистическая обработка: Хлыстов И.А., Щукина Д.А., Кузьмина Е.А., Брусницына Л.А. Написание текста: Хлыстов И.А., Щукина Д.А. Редактирование: Хлыстов И.А.

Финансирование. Работа не имела спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы
(пп. 1–3, 5–12, 14–15 см. References)

4. Рижинашвили А.Л. Показатели содержания органических веществ и компоненты карбонатной системы в природных водах в условиях интенсивного антропогенного воздействия // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2008. Сер. 4. Вып. 4. С. 90–101.
13. Кремлева Т.А., Хорошавин В.Ю. Особенности ионного состава природных вод малых озер Западной Сибири и их классификация по кислотности и содержанию органического вещества. В сб.: Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: материалы II Междунар. школы-семинара для молодых исследователей, посвященной памяти проф. В.Б. Ильина. Тюмень, 2016. С. 153–164.

References

1. Vinçon-Leite B, Casenave C. Modelling eutrophication in lake ecosystems: A review. *Sci Total Environ*. 2019; 651 (Pt 2):2985–3001. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.320
2. Avnimelech Y. Carbon/nitrogen ratio as a control element in aquaculture systems. *Aquaculture*. 1999; 176(3-4):227–235. DOI: https://doi.org/10.1016/S0044-8486(99)00085-X
3. Frumin GT, Gildeeva IM. Eutrophication of water bodies – A global environmental problem. *Russ J Gen Chem*. 2014; 84(13):2483–2488. DOI: https://doi.org/10.1134/S1070363214130015
4. Rizhinashvili AL. The parameters of organic matter and carbonate system components in waterbodies under intensive anthropogenic influence. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Series 4. Physics. Chemistry*. 2008; (4):90–101. (In Russian).
5. Yel E, Ahmetli G. Environmental dilemma of humic substances: being adsorbents and being carcinogens. *Int J Environ Sci Dev*. 2015; 6(1):73–76. DOI: https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.564
6. Ashworth DJ, Alloway BJ. Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 2008; 39:538–550.
7. Chowdhury S, Champagne P, McLellan PJ. Factors influencing formation of trihalomethanes in drinking water: results from multivariate statistical investigation of the Ontario Drinking Water Surveillance Program database. *Water Qual Res J Can*. 2008; 43(2-3):93–102.
8. Garcia-Villanova RJ, Garcia C, Gomez JA, *et al*. Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I. At the municipal treatment utilities. *Water Res*. 1997; 31(6):1299–1308. DOI: https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00335-1
9. Weisel CP, Jo WK. Ingestion, inhalation, and dermal exposures to chloroform and trichloroethene from tap water. *Environ Health Perspect*. 1996; 104(1):48–51. DOI: https://doi.org/10.1289/ehp.9610448
10. Kogevinas M, Villanueva CM, Font-Ribera L, *et al*. Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools. *Environ Health Perspect*. 2010; 118(11):1531–1537. DOI: https://doi.org/10.1289/ehp.1001959
11. Di Cristo C, Esposito G, Leopardi A. Modelling trihalomethanes formation in water supply systems. *Environ Technol*. 2013; 34(1-4):61–70.
12. Chowdhury S, Champagne P, McLellan PJ. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: a chronological review. *Sci Total Environ*. 2009; 407(14):4189–4206.
13. Kremleva TA, Horoshavin VYu. Peculiarities of ion composition of natural waters of lakelets in Western Siberia and their classification by acidity and organic matter content. In: *Biogeochemistry of chemicals and compounds in natural environments: Proceedings of the Second International School-Seminar for Young Researchers Dedicated to Prof. Ilyin*. Boeva VA, Syso AI, Khoroshavina VYu, editors. Tyumen: Tyumen State University Publ., 2016. P. 153-164. (In Russian).
14. Tinkiliç N, Korkmaz H, Özcimder M. Effect of the chlorine dose and total organic carbon level on trihalomethane formation in water. *S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*. 2000; 17:15–21.
15. Hassani AH, Jafari MA, Torabifar B. Trihalomethanes concentration in different components of water treatment plant and water distribution system in the north of Iran. *Int J Environ Res*. 2010; 4(4):887–892.

Контактная информация:
Хлыстов Иван Андреевич, кандидат биологических наук, научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией гигиены окружающей среды и экологии человека ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора
e-mail: hlistovia@ymrc.ru

Corresponding author:
Ivan A. **Khlystov**, Candidate of Biological Sciences, Researcher, Acting Head of the Laboratory of Environmental Hygiene and Human Ecology, Yekaterinburg Medical Research Center for Prophylaxis and Health Protection in Industrial Workers of Rospotrebnadzor
e-mail: hlistovia@ymrc.ru

Статья получена: 31.07.2020
Принята в печать: 04.09.2020
Опубликована 30.09.2020