

ЕКОЛОГІЯ

DOI 10.31891/2307-5732-2021-299-4-7-Помилка! Закладку не визначено.
УДК 543.682:546.137]+[628.1:544.146.5

А.В. МОКІЄНКО

Одеський національний медичний університет

ORCID ID: 0000-0002-4491-001X

e-mail: mokienkoav56@gmail.com

Л.М. СПАСЬОНОВА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: lar_spas@yahoo.com

О. Ю. БОНДАРЧУК

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: Bondarchukau@gmail.com

АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ МОНІТОРИНГУ ВМІСТУ ХЛОРИТІВ ТА ХЛОРАТІВ У ПИТНІЙ ВОДІ ПІСЛЯ ЗНЕЗАРАЖУВАННЯ ОКИСНЮВАЧАМИ

В роботі наведено результати узагальнення даних щодо утворення хлоритів та хлоратів у воді внаслідок знезаражування окиснювачами та представлено напрямки досліджень щодо розробки технологічних засад з мінімізації вмісту цих побічних продуктів у питній воді.

Ключові слова: питна вода, знезаражування, окиснювачі, хлорити, хлорати.

A.V. MOKIENKO

Odessa National Medical University

ORCID ID: 0000-0002-4491-001X

e-mail: mokienkoav56@gmail.com

L.M. SPASIONOVA

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

ORCID ID: 0000-0002-7562-7241

e-mail: lar_spas@yahoo.com

O. YU. BONDARCHUK

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

ORCID ID: -

e-mail: Bondarchukau@gmail.com

CURRENT ISSUES OF MONITORING THE CHLORITE AND CHLORATE CONTENT IN DRINKING WATER AFTER OXIDATION DISINFECTION

The use of oxidants (chlorine, chlorine dioxide and ozone) is a priority way of safe water supply. However, their use involves control of the formation, determination and normalization of chlorites and chlorates as by-products of disinfection. The aim of the work was to characterize the topical issues of monitoring the content of chlorites and chlorates in drinking water after disinfection with oxidants. Research methods included bibliometric and analytical. The results are as follows. The analysis of foreign and domestic normative documents testifies to the need to harmonize the current DSanPiN 2.2.4-171-10 "Hygienic requirements for drinking water suitable for human consumption" regarding the standardization of chlorites and chlorates in accordance with international requirements. It should be noted that these values, namely the normative values for chlorites and chlorates at the level of 0.7 and 0.7 mg / l, respectively, were included in the latest version of the above-mentioned normative document DSanPiN 2.2.4-171-20. An analysis of the experience gained in Europe (European federation of national associations of water services) shows that the main source of chlorite and chlorate formation is not chlorine dioxide, as previously thought, but sodium hypochlorite. According to the WHO, chlorate is a typical by-product of disinfection in the treatment of water with oxidants (sodium hypochlorite, chloramines, chlorine dioxide, ozone). Currently, research on the development of technological principles for minimizing the content of chlorites and chlorates as by-products of water disinfection by oxidants in Ukraine has not been conducted. The above necessitates the implementation of the following tasks: generalization of research results of chlorite content in drinking water from centralized drinking water supply systems, where chlorine dioxide is used; development, testing and implementation of the method of determination of chlorates in drinking water; determination of the content of chlorites and chlorates in the finished sodium hypochlorite, which is supplied to water utilities, depending on the shelf life; monitoring the content of chlorites and chlorates in drinking water of settlements where sodium hypochlorite is used in the process of water treatment; determination of chlorate content in chlorinated tap water after its treatment with ozone; substantiation of optimal modes of water treatment with oxidants to minimize the content of chlorites and chlorates in drinking water from the water distribution network; development of technological principles for minimizing the content of chlorites and chlorates in drinking water after disinfection with oxidants.

Key words: drinking water, disinfection, oxidizers, chlorites, chlorates.

Постановка проблеми

Загальноновизнаний факт взаємозв'язку здоров'я населення з якістю питної води є серйозним стимулом як для удосконалення технологій її очищення та знезаражування, так і для розробки гігієнічних критеріїв оцінки якості води та їх законодавчого оформлення. Пошук наукових обґрунтувань і рішень стосовно ефективних та економічних шляхів досягнення надійного та безпечного водопостачання населення є найважливішим розділом сучасної науки про питну воду [1].

Одним із провідних шляхів безпечного водопостачання є застосування окиснювачів у підготовці питної води. Порівняльна оцінка хлору, діоксиду хлору та озону заслуговує особливої уваги [2-5]. Це

стосується, зокрема, утворення, визначення та нормування хлоритів та хлоратів як побічних продуктів знезаражування.

Метою роботи є характеристика актуальних питань моніторингу вмісту хлоритів та хлоратів у питній воді після знезараження окиснювачами.

Методи досліджень: бібліометричні, аналітичні.

Аналіз останніх джерел

Тривалий час утворення хлоритів та хлоратів у питній воді пов'язували виключно із її знезараженням діоксидом хлору. Однак, і в таких випадках можна із деякою впевненістю говорити про безпечність концентрацій хлоритів, які утворюються. Так за даними водоканалу м. Горішні Плавні, вміст хлоритів перед поступленням води у водорозподільну мережу та у тупиковій її точці за 2020 рік (мін-макс-середні) складав 0,08; 0,54; 0,12 та 0,08; 0,48; 0,12 мг/л відповідно [6].

Аналіз нормативних документів свідчить, що чинні ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, придатної для споживання людиною» [7] нормують хлорити на рівні 0,2 мг/л (з часів колишнього СРСР), хлорати не нормуються. Тоді, як в останній редакції Рекомендацій ВООЗ щодо якості питної води (2017 р.) [8] нормативні значення для хлоритів та хлоратів складають 0,7 та 0,7 мг/л відповідно. В останній редакції Директиви (ЄС) 2020/2184 Європейського Парламенту і Ради щодо якості води, придатної для споживання людиною, від 16 грудня 2020 року [9] стосовно нормативів хлоритів і хлоратів є наступна примітка: «Параметричне значення 0,70 мг/л застосовується в тих випадках, коли для знезаражування води, призначеної для споживання людиною, використовується метод знезаражування, при якому утворюється хлорит (хлорат), зокрема діоксид хлору. Там, де це можливо, без шкоди для дезінфекції, держави-члени повинні прагнути до більш низького рівня. Цей параметр вимірюється тільки в тому випадку, якщо використовуються такі методи дезінфекції».

Необхідність цитування цієї примітки пояснюється акцентом на фразі «зокрема діоксид хлору». Тому, що ці побічні продукти знезараження води до останнього часу необґрунтовано пов'язують виключно із діоксидом хлору.

Як приклад можна привести результати ідентифікації хлорату в хлорованій воді після її обробки озоном [10], а також відомості про великі кількості хлорату в готовому (максимально 260 000 мг/л) гіпохлориті натрію [11]. За даними ВООЗ [12] хлорат є типовим побічним продуктом дезінфекції при обробці води окиснювачами (гіпохлорит натрію, хлораміни, діоксид хлору, озон).

У цьому сенсі є доцільним аналіз набутого досвіду європейських колег, які представляють EurEau (European federation of national associations of water services). На їх думку основним джерелом утворення хлоритів та хлоратів є гіпохлорит натрію.

Наприклад, згідно із французькою базою даних (2013-2015 pp.) [13] моніторингу якості води (SISE-eaux) в 20 - 30% зразків води після обробки діоксидом хлору виявлено перевищення нормативного значення хлориту 0,20 мг/л, в 20 % і вище - 0,25 мг/л, 0,7 мг/л – в 1 % випадків. Однак, деякі із цих результатів можуть бути завищені на 30-50% в залежності від зразків, оскільки використовуваний аналітичний стандарт (NF EN ISO 10304-426) не підходить для води, знезараженої діоксидом хлору. Для таких зразків є необхідною певна пробопідготовка, яка не передбачена в стандарті, щоб уникнути перевищення результатів (ANSES 2017c). Хлорати контролювали у воді, що поставляється приблизно 20% населення. Результати показали, що з 286 зразків проаналізованої очищеної води в 10 перевищений рівень 0,25 мг/л, з яких у двох понад 0,7 мг/л.

Окремо слід зазначити, що рівень хлоритів і хлоратів (0,25 мг/л) у Євродирективі [9] є, безсумнівно, надмірно агравованим. Про це висловлюють стурбованість європейські фахівці. Їх думка полягає у наступному [13].

EurEau звертається до членів Європарламенту з проханням підтвердити значення ВООЗ 0,7 мг/л для хлорату и хлориту. В багатьох державах-членах оператори води не в змозі виконати норматив 0,25 мг/л, не змінюючи повністю очистку води. В Іспанії, наприклад, водні ресурси (головним чином поверхневі води) вимагають обробку діоксидом хлору. Крім цього, в багатьох випадках дезінфекція хлором супроводжується озонуванням (внаслідок тих же якісних проблем вихідної води). Озон окислює весь хлорит в хлорат, тому для хлората норматив 0,25 мг/л також є нереальним. Якщо члени Європарламенту підтверджують норматив 0,25 мг/л, служби водопостачання повинні будуть змінити обробку води: це зумовить величезні інвестиції, на які необхідні десятиліття, і це однозначно обумовить підвищення тарифів на воду.

Тут саме доцільно поговорити стосовно доцільності настільки надмірно жорсткого нормування хлоритів і хлоратів.

У роботі [14] досліджено вплив діоксиду хлору і його похідних (хлоритів і хлоратів) в еквімолярних (0,02 mM) концентраціях 1,35; 1,35; 1,67 мг/л на організм лабораторних тварин (білі щури-самці лінії Вістар) при тривалому вживанні питної води впродовж 100 днів. Встановлено відсутність достовірних змін ($p > 0,05$) показників крові, перекисного гемолізу еритроцитів, балансу перекисного окислення ліпідів/антиоксидантної системи. Відсутність вірогідності досліджених параметрів у порівнянні з контролем у щурят-самців з першого потомства самок, що споживали воду з тим же ранжуванням питного режиму, дозволяє зробити припущення щодо відсутності ембріотоксичності і тератогенності діоксиду хлору, хлоритів і хлоратів у вивчених концентраціях. Показано, що при заданих умовах експерименту

вивчені сполуки не спричиняють у шлунково - кишковому тракті та органах репродукції патологічних змін. Разом з тим, встановлено збільшення щільності розподілу сперматогоніїв у каналцях яєчок під впливом діоксиду хлору (констатовано деяке підвищення плідності у групі самців і самок, що споживали воду із діоксидом хлору, у порівнянні з контрольною та іншими дослідними групами) і деяке зростання активності NO-S у тканині селезінки у всіх дослідних групах, що, вірогідно, пояснюється ефектом гормезису, а також наявність діapedезних виходів еритроцитів у тканинах печінки і кишечника під впливом хлоратів. Отримані дані свідчать щодо необхідності подальшого вивчення цих аспектів впливу діоксиду хлору, хлоритів і хлоратів на організм.

Слід зазначити, що вивчена концентрація хлоритів майже у 2 рази перевищує рівень, рекомендований ВООЗ і майже у 7 разів – вітчизняний норматив. Разом із тим необхідно враховувати, що при концентрації діоксиду хлору 1,35 мг/л кількість хлоритів, що утворюються, буде складати максимально 70 % від введеного вихідного реагенту [6], тобто 0,945 мг/л, що дещо нижче нормативу ЕРА (1,0 мг/л) [15], перевищує рівень, рекомендований ВООЗ (0,7 мг/л) [8] і значно нижче встановленого безпечного рівня 1,7 мг/л [16]. Враховуючи, що залишкова концентрація хлоратів не перевищує 1 % від введеного діоксиду хлору [17], можна судити про безпечність діоксиду хлору при знезараженні води в концентраціях, які не перевищують 1,35 мг/л.

Аналіз вітчизняної наукової літератури та нормативно-методичної документації свідчить про нагальну потребу реалізацію наступних задач.

1. Узагальнення результатів досліджень вмісту хлоритів у питній воді із систем централізованого господарсько-питного водопостачання, де застосовують діоксид хлору.

2. Розробка, апробація та впровадження в практику роботи водоканалів методу визначення хлоратів у питній воді.

3. Визначення вмісту хлоритів і хлоратів в готовому гіпохлориті натрію, який поставляється у водоканали, в залежності від термінів їх зберігання.

4. Проведення моніторингу вмісту хлоритів і хлоратів у питній воді населених пунктів, де в процесі водопідготовки застосовують гіпохлорит натрію.

5. Визначення вмісту хлоратів у хлорованій водопровідній воді після її обробки озоном.

6. Обґрунтування оптимальних режимів обробки води окиснювачами для мінімізації вмісту хлоритів та хлоратів у питній воді із водорозподільної мережі.

7. Розроблення алгоритму мінімізації вмісту хлоритів та хлоратів як побічних продуктів знезараження води окиснювачами.

Висновок

Дослідження з розроблення технологічних засад мінімізації вмісту хлоритів та хлоратів як побічних продуктів знезараження води окиснювачами в Україні не проводились, що свідчить про неабияку актуальність та гостру необхідність такої науково-дослідницької роботи.

Література

1. Прокопов В. О. Питна вода України: медико-екологічні та санітарно-гігієнічні аспекти / за ред. А. М. Сердюка. Київ : ВСВ «Медицина» 2016. 400 с.
2. Мокиєнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 1. Хлор и его соединения. Одесса. ТЭС, 2011. 484 с.
3. Мокиєнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 2. Диоксид хлора. Одесса. ТЭС, 2012. 604 с.
4. Мокиєнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Т. 3. Озон. Одесса. Фенікс. 2017. 322 с.
5. Мокиєнко А.В. Обеззараживание воды. Гигиенические и медико - экологические аспекты. Том 4. Ультрафиолетовое облучение и комбинированные методы. Одесса. Фенікс. 2020. 378 с.
6. Мокиєнко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки 2-е изд. перераб и доп. Одесса : «Фенікс», 2021. 336 с.
7. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" 2.2.4-171-10. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12 травня 2010 року N 400. Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 1 липня 2010 р. за N 452/17747. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
8. Guidelines for drinking water quality: fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organisation. Licence CC BY-NC-SA 3.0 IGO 2017. 631 p.
9. Directive (EU) 2020/2184 of the European parliament and of the council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast). Режим доступу: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&from=ES>.
10. Siddiqui M. S. Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate M. S. Siddiqui // Water Research. – 1996. – V. 30, N 9. – P. 2160 – 2170.
11. Asami M. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply / M. Asami, K. Kosaka, S. Kunikane // Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA. – 2009.

– V. 58, N 2. – P. 107 – 115

12. WHO Chlorite and chlorate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/86). – 2003.

13. EurEau (European federation of national associations of water services). 2018. Режим доступу: <https://www.eureau.org/resources/position-papers/3012-drinking-water-directive-plenary-vote-eureau-explanatory-memorandum-1/file>

14. Мокиенко А. В. Эколого-гигиенические основы безопасности воды, обеззараженной диоксидом хлора. Дис. ... д. мед. н.: 14.02.01 ГУ «Институт гигиены и медицинской экологии им. А.Н. Марзеева АМН Украины». К.. 2009. 348 с.

15. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. Москва: «Протектор». 2010. 320 с.

16. Subchronic toxicity of sodium chlorite in the rat. R.M. Harrington et al. *Jour. Amer. Coll. Toxicol.* 1995. V 14, N 1. P. 21 – 28.

17. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water. *J.AWWA*. 1984. V.76, № 7. P. 64 – 74.

References

1. Prokopov V. O. Pitna voda Ukraïni: mediko-ekologichni ta sanitarno-gigienichni aspekti / za red. A. M. Serdjuka. Kiïv : VSV «Medicina» 2016. 400 s.

2. Mokienko A.V., Petrenko N.F., Gozhenko A.I. Obezrazhivanie vody. Gigienicheskie i mediko-jekologicheskie aspekti. T. 1. Hlor i ego soedinenija. Odessa. TJeS, 2011. 484 s.

3. Mokienko A.V., Petrenko N.F., Gozhenko A.I. Obezrazhivanie vody. Gigienicheskie i mediko-jekologicheskie aspekti. T. 2. Dioksid hlora. Odessa. TJeS, 2012. 604 s.

4. Mokienko A.V., Petrenko N.F., Gozhenko A.I. Obezrazhivanie vody. Gigienicheskie i mediko-jekologicheskie aspekti. T. 3. Ozon. Odessa. Feniks. 2017. 322 s.

5. Mokienko A.V. Obezrazhivanie vody. Gigienicheskie i mediko - jekologicheskie aspekti. Tom 4. Ul'trafioletovoe obluchenie i kombinirovannye metody. Odessa. Feniks. 2020. 378 s.

6. Mokienko A.V. Dioksid hlora: primenenie v tehnologijah vodopodgotovki 2-e izd. pererab i dop. Odessa : «Feniks», 2021. 336 s.

7. 7. Pro zatverdzhennja Derzhavnih sanitarnih norm ta pravil "Gigienichni vimogi do vodi pitnoi, priznachenoi dlja spozhivannja ljudinoju" 2.2.4-171-10. Nakaz Ministerstva ohoroni zdorov'ja Ukraïni vid 12 travnja 2010 roku N 400. Zareestrovano v Ministerstvi justicii Ukraïni 1 lipnja 2010 r. za N 452/17747. Rezhim dostupu: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>

8. Guidelines for drinking water quality: fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organisation. Licence CC BY-NC-SA 3.0 IGO 2017. 631 p.

9. Directive (EU) 2020/2184 of the European parliament and of the council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast). Rezhim dostupu: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&from=ES>.

10. Siddiqui M. S. Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate M. S. Siddiqui // *Water Research*. – 1996. – V. 30, N 9. – P. 2160 – 2170.

11. Asami M. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply / M. Asami, K. Kosaka, S. Kunikane // *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*. – 2009. – V. 58, N 2. – P. 107 – 115

12. WHO Chlorite and chlorate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/86). – 2003.

13. EurEau (European federation of national associations of water services). 2018. Rezhim dostupu: <https://www.eureau.org/resources/position-papers/3012-drinking-water-directive-plenary-vote-eureau-explanatory-memorandum-1/file>

14. Mokienko A. V. Jekologo-gigienicheskie osnovy bezopasnosti vody, obezrazhennoj dioksidom hlora. Dis. ... d. med. n.: 14.02.01 GU «Institut gigieny i medicinskoj jekologii im. A.N. Marzeeva AMN Ukrainy». K.. 2009. 348 s.

15. Fomin G.S., Fomina O.N. Pit'evaja i mineral'naja voda. Trebovanija mirovyh i evropejskih standartov k kachestvu i bezopasnosti. Moskva: «Protektor». 2010. 320 s.

16. Subchronic toxicity of sodium chlorite in the rat. R.M. Harrington et al. *Jour. Amer. Coll. Toxicol.* 1995. V 14, N 1. P. 21 – 28.

17. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water. *J.AWWA*. 1984. V.76, № 7. P. 64 – 74.