УДК 665.66:66.087

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА

С. П. Давидчук
Житомирский государственный технологический университет
ул. Черняховского, 103, 10005, г. Житомир, Украина.
Т. Ф. Козловская
Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, Украина. E–mail: tfk58@kdu.edu.ua

Рассмотрено загрязнение природных поверхностных вод специфическими органическими веществами, и определен их качественный и количественный состав. Показано их влияние на организм человека на уровнях концентраций значительно ниже предельно допустимых значений. Определены возможности водоподготовки по показателю обеззараживания с использованием гипохлорита натрия, приведены сравнительные характеристики обработки природных поверхностных вод жидким хлором и гипохлоритом натрия. Установлено, что обеззараживание природных поверхностных вод гипохлоритом натрия, по сравнению с жидким хлором, позволяет производить окисление более низкой дозой активного хлора, а это приводит к значительному снижению количества образующихся галогенорганических канцерогенно опасных соединений, формирующих экологический канцерогенно-химический риск.

Ключевые слова: природные воды, экологический риск, обеззараживание, жидкий хлор, гипохлорит натрия.

ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ ЯК ЧИННИК ФОРМУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО РИЗИКУ

С. П. Давидчук
Житомирський державний технологічний університет
вул. Черняховського, 103, 10005, м. Житомир, Україна.
Т. Ф. Козловська
Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, Україна. E–mail: tfk58@kdu.edu.ua

Розглянуто забруднення природних поверхневих вод як джерела питного водопостачання специфічними органічними речовинами, визначений їх якісний та кількісний склад. Показаний їх вплив на організм людини на рівнях концентрацій значно нижчих гранично допустимих значень. Визначені можливості водопідготовки за показником знезараження із застосуванням гіпохлориту натрію, приведені порівняльні характеристики обробки природних поверхневих вод рідким хлором і гіпохлоритом натрію. Встановлено, що знезараження природних поверхневих вод гіпохлоритом натрію порівняно з рідким хлором, дозволяє окислювати більш низькою дозою активного хлору, а це призводить до значного зниження кількості галогенорганічних канцерогенно небезпечних сполук, що утворюються та формують екологічний канцерогенно-хімічний ризик.

Ключові слова: природні води, екологічний канцерогенно-хімічний ризик, знезараження, рідкий хлор, гіпохлорит натрію.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Широкий спектр органических соединений, вводимых в окружающую среду в процессе хозяйственной деятельности человека, привел к тому, что данные вещества стали выступать основными поллютантами, определяющими характер техногенного загрязнения гидросферы. Учитывая то, что органические вещества во многом определяют поведение в водах и других токсичных соединений (образование органо-минеральных комплексов с тяжелыми металлами, радионуклидами и т.п.), их роль в геохимической эволюции гидросферы становится на настоящий момент определяющей.

Как показывает опыт гидрогеохимических исследований, четкая идентификация природы органического загрязнения гидросферы во многих случаях затруднена из-за наличия следующих факторов [1]:

– широкий спектр природных органических соединений, участвующих в формировании общего фона гидросферы, структура многих из которых еще недостаточно изучена;

– относительно быстрая трансформация поступающих в гидросферу органических веществ за счет процессов их геохимической и микробиологической деструкции, приводящей к образованию новых (иногда более токсичных) соединений;

– сложный характер пространственного и временного перераспределения органических соединений в гидросфере за счет широкого диапазона растворимости, адсорбционных свойств и других параметров.

Особенности контроля за уровнем органического загрязнения природных вод связаны, прежде всего, с изначальным присутствием в них многочисленных водорастворимых органических соединений, различных по структуре и свойствам. В составе водорастворенного органического вещества (ВРОВ) природного происхождения присутствуют в тех или иных количествах органические кислоты (жирные,

нафтеновые, аминокислоты), гуминовые кислоты и фульвокислоты, углеводороды, масла, жиры, воски, смолы, фенольные компоненты [2]. В общем случае состав и количество ВРОВ зависит от природных физико-географических и геолого-гидрогеологических условий. В отдельных случаях при высокой степени обогащенности донных отложений органикой содержание ВРОВ в поверхностных и грунтовых водах может достигать значительных масштабов, ограничивающих их использование для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Не обошла стороной проблема загрязнения природных вод органическими соединениями стороной и техногенно нагруженные промышленные регионы, обладающие мощной водной системой, которая состоит из значительного количества рек и притоков, водохранилищ, и является источником хозяйственно–питьевого потребления.

Анализ предыдущих исследований. Ранее авторами [3] была произведена оценка уровня экологической опасности при загрязнении природных вод нефтепродуктами. Дополнительно был произведен анализ донных отложений с определением максимального содержания исследуемого загрязнителя.

По мнению авторов данных исследований для более полной оценки химического загрязнения водных экосистем необходимо рассматривать непосредственное токсичное воздействие веществ на относительно чувствительные к ним виды (популяции) организмов. Кроме того, необходимо учитывать аккумуляцию токсичных веществ на разных уровнях основной цепи питания и связанное с этим снижение активности и продуктивности питания. Цепи и сети питания с экологической точки зрения являются важными параметрами экосистем, поскольку они позволяют описывать перенос вещества и энергии, а также преобразование в круговороте автотрофных и гетеротрофных популяций. Помимо этого, они являются основой для подбора математических моделей, на основе которых можно оценить стабильность и регенеративные возможности экосистемы, загрязненной вредными химическими веществами. Последние являются продуктами частичной или полной химической (биохимической) трансформации более сложных химических структур, содержащихся в природных водах и поступающих в системы водоподготовки и водоочистки техногенно нагруженных регионов.

В продолжение вышеописанных исследований авторами [4] были идентифицированы в водах р. Днепр индивидуальные ароматические соединения, а именно, фенолы, толуолы, о-, п–крезолы, гидрохиноны, пирогаллолы. Наиболее днепровские воды подвержены загрязнению фенолами. Их содержание колеблется в интервале значений от 0,052 мг/дм^3 до 0,095 мг/дм^3. Концентрации остальных обнаруженных органических соединений находятся в пределах 0,0025-0,025 мг/дм^3. Авторами работы [4] также была рассмотрена перспективность применения пероксида водорода для очистки загрязненных ароматическими органическими соединениями природных вод.

В ходе проведенного эксперимента и последующей математической обработки полученных результатов была определена степень окисления изучаемых загрязнителей, что, в свою очередь, допускает (учитывая дополнительные технологические преимущества) использование пероксида водорода для обеззараживания и очистки природных вод, подверженных органическому загрязнению.

В работе [5] рассмотрена возможность применения метода озонирования для очистки техногенно загрязненных природных вод ароматическими органическими соединениями, растворенными нефтепродуктами и фенолами. Изучена динамика изменения концентраций ароматических соединений в воде при их окислении озоном в различном диапазоне значений pH. По мнению авторов данной работы перспективным является комплексное использование метода озонирования совместно с радиационной обработкой. Использование вышеупомянутых методов позволит значительно повысить эффективность очистки, сократить количество озона и доз γ-излучения, производить обработку больших количеств воды с одновременной автоматизацией процесса очистки. Кроме того, в [3–5] был произведен анализ возможных путей распространения и механизмов взаимодействия и превращения специфических химических веществ, в частности, фенолов и их производных, нефтепродуктов с учетом геологических и геоморфологических особенностей исследуемого региона и его техногенной нагрузки.

Цель работы – установление возможностей использования гипохлорита натрия для обеззараживания природных вод, а, соответственно, и питьевой воды от органических загрязнителей природно-техногенного происхождения.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Ранее качественно было установлено, что в поверхностных водах и водах глубинного залегания присутствуют индол, скатол и другие нехарактерные соединения, которые увеличивают токсичность воды и ухудшают качественные показатели природных вод. Соответственно, по мнению авторов проведенного исследования, существующие системы водоподготовки и водоочистки не могут гарантировать очищение вод от указанных выше примесей, т.е. создаются все условия для существования постоянного токсического фона возникновения новых случаев, а также обострения хронических заболеваний [5].

Соединения типа индолов, скатолов, фталевой кислот (кроме ухудшения органолептических свойств воды) обладают общетоксическим действием, провоцируют заболевания почек, мочевыводящих систем, центральной нервной системы, органов кроветворения и сердечно-сосудистой систем.

Следовательно, обостренная экологическая ситуация промышленных регионов требует дополнительного контроля за состоянием водных экосистем на предмет загрязнения органическими соединения-

ми, идентификации новых сложных по составу и определению ингредиентов, а также поиска средств их нейтрализации.

В продолжение всех вышеперечисленных исследований авторами настоящей работы была изучена акватория реки Днепр г. Кременчуг – правый и левый, а также реки Сухой Кагамлык на наличие вышеупомянутых органических соединений. Так, в пункте отбора проб были идентифицированы фталевые, малеиновые и феноксиуксусные кислоты, а также замещенные малеиновые кислоты. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Динамика загрязнения органическими кислотами поверхностных водоносных горизонтов

Фталевая кислота, мг/дм^3	Малеиновая кислота, мг/дм^3	Феноксиуксусная, мг/дм^3
0,00075	0,00095	0,00086
0,00072	0,00092	0,00082
0,00065	0,00093	0,00095
0,00065	0,00096	0,00032
0,00052	0,00086	0,00036
0,00078	0,00085	0,00064
0,00061	0,00092	0,00052
0,00084	0,00074	0,00054

Так, малеиновая кислота (НООС–СН = СН–СООН) оказывает местное раздражающее действие на кожу и слизистые оболочку человека. ПДК для водоемов хозяйственно–питьевого водопользования установлена 1 мг/дм^3 по органолептическому показателю. ПДК для рыбохозяйственных водоемов 0,01 мг/дм^3 по токсикологическому показателю. Феноксиуксусная кислота на людей и теплокровных животных оказывает сильное токсическое действие – вызывает язвы желудочно-кишечного тракта, патологические изменения в печени и почках; оказывает сильное раздражающее действие на глаза, слизистые оболочки, кожу. Пороговая концентрация по влиянию на санитарный режим водоемов 0,1 мг/дм^3. ПДК для водоемов установлена 0,01 мг/дм^3 по санитарно–токсикологическому показателю.

Фталевые кислоты – $C_6H_4(COOH)_2$ – оказывают на организм человека разнообразное аллергенное влияние. Пороговая концентрация по влиянию на санитарный режим водоемов 0,056 мг/дм^3. ПДК для водоемов установлена 0,5 мг/дм^3 по санитарно–токсикологическому показателю. Однако, не смотря на низкие значения концентраций кислот в природных водах, эти вещества обладают сильным кумулятивным действием, поэтому их присутствие в питьевой воде нежелательно.

В ходе исследований было установлено присутствие в поверхностных водах целой номенклатуры специфических органических веществ природно-техногенного происхождения (рис. 1–4).

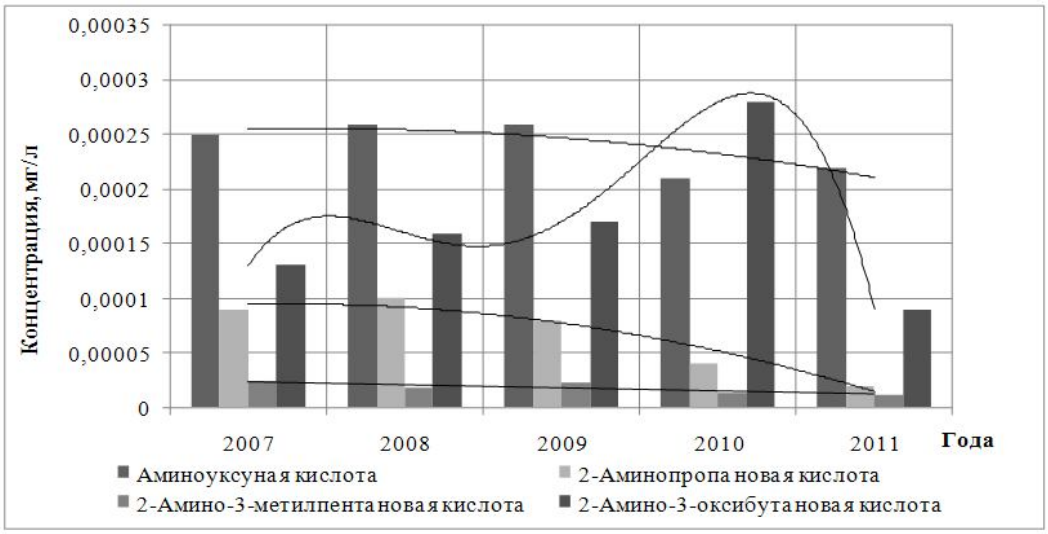

Рисунок 1 – Содержание аминокислот в поверхностных водах

Анализ динамики концентраций органических веществ за период 2007–2011 гг. показал, что наибольший всплеск наблюдался в 2010 году, что может быть объяснено с нашей точки зрения особенностями функционирования гидроэкосистемы Днепродзержинского водохранилища, поскольку упомянутые классы органических соединений являются чаще всего продуктами метаболизма микроорганизмов и растительности водоема (рис. 1, 2).

Особое внимание следует обратить на наличие веществ, обозначенных на рис. 3, 4. Это органические соединения техногенного происхождения, составляющие синтетических поверхностно активных веществ, классифицируемых как сильнейшие аллергены наравне с фосфатами. Они имеют тенденцию к накоплению в клетках и тканях человеческого организма и имеют большой период полураспада – до 10 лет.

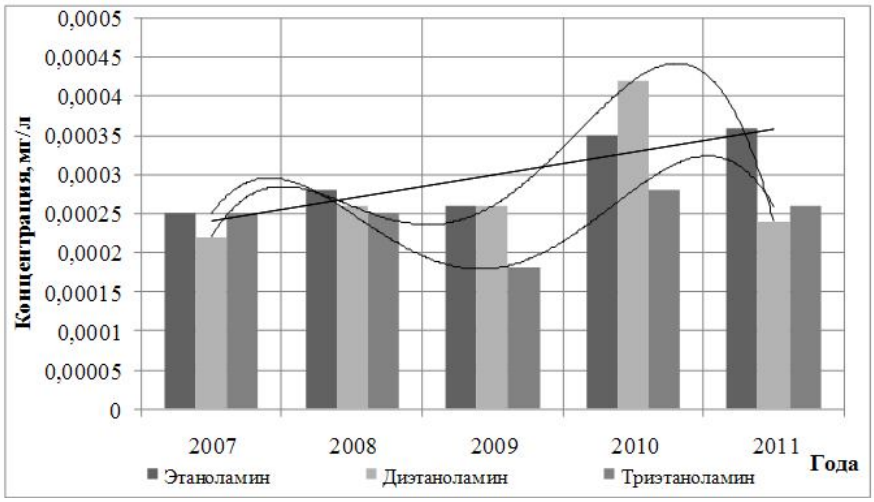

Рисунок 2 – Содержания аминоспиртов в поверхностных водах

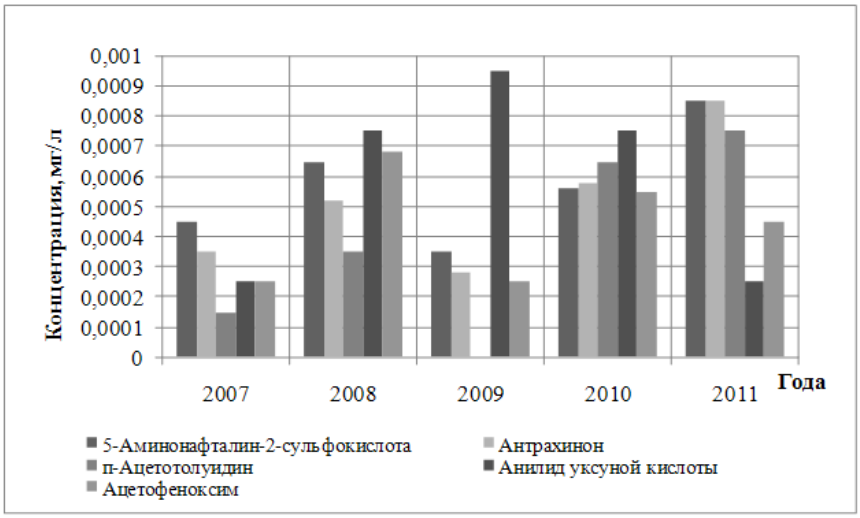

Рисунок 3 – Динамика концентраций специфических загрязнителей поверхностных вод

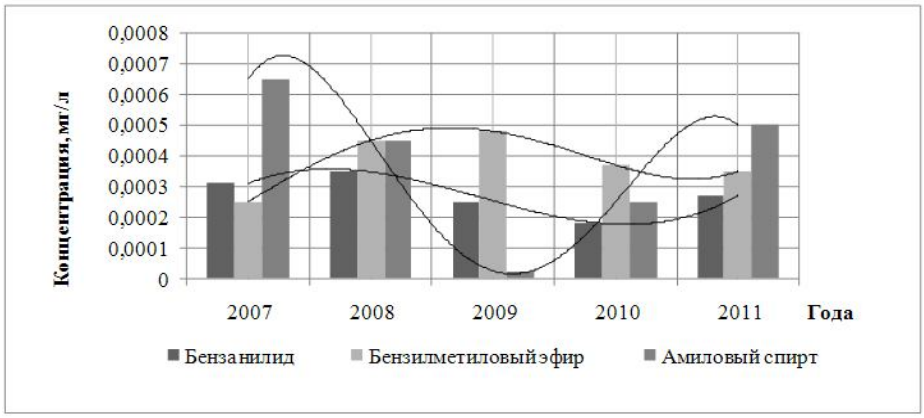

Рисунок 4 – Значения концентраций некоторых органических веществ в поверхностных водах

Поэтому является актуальным поиск путей их расщепления, а это возможно на стадии обеззараживания – при обработке гипохлоритом натрия. Жидкий хлор переводит их в канцерогенно опасные хлорорганические вещества.

С целью установления возможностей использования гипохлорита натрия, в сравнении с жидким хлором, для очистки природных, а соответственно, и питьевых вод от алифатических кислот, исследуемые пробы воды были подвергнуты хлорированию (жидким хлором и гипохлоритом натрия).

Полученные результаты (рис. 5) имеют достаточно определенный характер.

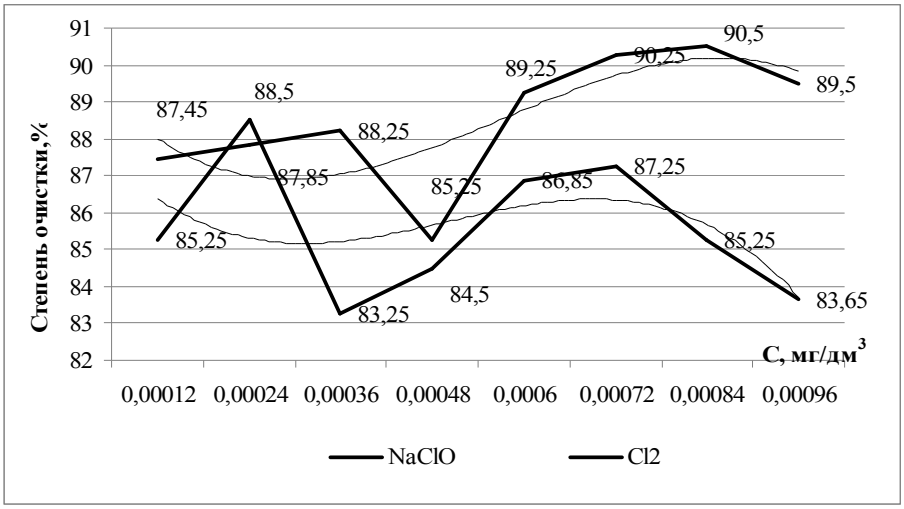

Рисунок 5 – Эффективность очистки техногенно загрязненных поверхностных вод гипохлоритом натрия и жидким хлором

Анализ полученных данных свидетельствует от том, что процесс окисления происходит достаточно интенсивно в интервале концентраций 0,0006-0,0008 мг/дм^3. Степень очистки колебалась в пределах от 82,25 до 88,5 % для гипохлорита натрия и от 87,45 до 90,5 % для активного хлора. При более высоких значениях концентраций эффективность обеззараживания начинает снижаться. На наш взгляд, это можно объяснить с точки зрения сложности компонентного состава исследуемых проб, а также о возможности присутствия неидентифицированных соединений, вступающих в химическую реакцию с хлорирующими агентами, оказывающих так называемый «блокирующий» эффект процесса окисленияПри хлорировании жидким хлором практически во всех пробах исследуемой воды было отмечено присутствие тетрахлорметана и хлороформа, что не было обнаружено для воды, обрабатываемой гипохлоритом натрия.

Кроме того, обеззараживание изучаемой воды гипохлоритом натрия, в сравнении с жидким хлором, позволяет производить окисление более низкой дозой активного хлора, что приводит к значительному снижению количества образующихся галогенорганических соединений.

Окисление соединениями хлора отобранных проб из рек Кременчугского района носило аналогичный характер.

ВЫВОДЫ. Установлена номенклатура органических химических веществ в поверхностных водах Днепродзержинского водохранилища. Показано, что хлорирование жидким хлором является более эффективным, однако экологически безопасной является обработка поверхностных вод гипохлоритом натрия, поскольку при этом не образуются хлорорганические соединения. Определено, что при хлорировании жидким хлором в воде присутствует его значительное остаточное количество. Это обстоятельство усложняет контроль процесса обеззараживания. В случае использования гипохлорита натрия независимо от концентрации веществ форма остаточного хлора остается неизменной – связанной в виде диоксида хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бачурин Б.А. Идентификация нефтяной составляющей органического загрязнения гидросферы // Водные ресурсы, геологическая среда и полезные ископаемые Южного Урала. – Оренбург: ОГУ, 2000. – С. 143–153.

2. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно–питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

3. Дубовик И.В., Козловская Т.Ф. Оценка уровня экологической опасности при загрязнении природных вод нефтепродуктами // Вісник КДПУ. – Кременчук, 2004. – Вип. 1(24). – С. 90–94.

4. Дубовик И.В. Перспективы применения пероксида водорода для очистки природных вод от специфических ароматических соединений // Восточно–Европейский журнал передовых технологий, вып. 4(10), 2004. – С. 154–156.

5. Дубовик И.В., Козловская Т.Ф. Перспективы очистки техногенно загрязненных вод от ароматических соединений методом озонирования // Вісник КДПУ: Наукові праці, вип.4(27). – Кременчук, 2004. – С. 168–171.

6. Бабаєв М.В., Маркіна Н.К., Маркіна Я.С., Бесєдін М.Ф. Оцінка впливу скиду господарчих побутових стічних вод у пруд–випаровувач КНПЗ на природні води // Захист довкілля від антропогенного навантаження. – Харків: МПП „Август”, 2000. – № 3(5). – С. 5–14.

NATURAL SURFACE WATER CONTAMINATION BY ORGANIC COMPOUNDS AS A FORMING FACTOR OF ECOLOGICAL RISK

S. Davidchuk
Zhitomyr State Technological University
vul. Chernyakhovskogo, 103, Zhitomyr, 10005, Ukraine.
T. Kozlovska
Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University
vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, Ukraine. E–mail: tfk58@kdu.edu.ua

The authors have considered natural surface water contamination by specific organic compounds with their qualitative and quantitative composition evaluation. Their health effect when the concentrations are much lower than maximum permissible ones are shown. Also, the potential water preparation process is determined on the base of the disinfection index using sodium hypochlorite and comparative characteristics of the liquid chlorine and sodium hypochlorite treatment of natural surface water are described. It is found that natural surface water disinfection using sodium hypochlorite allows for lower oxidizing process with lower dose of active chlorine than when liquid chlorine treatment, which reduces significantly the amount of produced organohalogen potentially carcinogenic compounds that form the ecological carcinogenic and chemical risks.

Key words: natural waters, ecological risk, disinfection, liquid chlorine, sodium hypochlorite.

REFERENCES

1. Bachurin, B.A. (2000), “Identification of oil component of organic contamination of hydrosphere”, *Vodnye resursy, geologicheskaya sreda i poleznye iskopaemye Yuzhnogo Urala*, OSU, Orenburg, Russia, pp. 143–153.

2. Krainov S.R., Shvets, V.M. (1987), *Geokhimiya podzemnykh vod khozyaistvenno-pitievogo naznacheniya* [Geochemistry of drinking and household ground waters], Nedra, Moscow, Russia.

3. Dubovik, I.V., Kozlovska, T.F. (2004), “Estimation of ecological hazard level oil contamination of natural waters”, *Transactions of Kremenchuk State Polytechnical University*, iss. 1 (24), pp. 90–94.

4. Dubovik, I.V. (2004), “The opportunities of hydrogen peroxide for natural waters purification from specific aromatic compounds”, *Eastern–European Jouranl of Enterprise Technologies*, iss. 4 (10), pp. 154–156.

5. Dubovik, I.V., Kozlovska, T.F. (2004), “Prospects of purification of technogenically polluted waters from aromatic compounds via ozone treatment” *Transactions of Kremenchuk State Polytechnical University,* iss.4(27), pp. 168–171.

6. Babaev, M.V., Markina, N.K., Markina, Ya.S., Besedin, M.F. (2000), “Estimation of impact of the domestic sewage in the evaporation pond at Kremenchuk Oil-Refining Plant on natural waters”, *Zakhyst dovkillia vid antropogennogo navantazhennia*, Avgust, Kharkiv, Ukraine, no. 3 (5), pp. 5–14.

Стаття надійшла 08.04.2013.