

УДК 543.8:547.27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ Г.КЕМЕРОВО

Ю.Ю. Попович, магистрант гр. ХОмоз-151
Научный руководитель: А.Л. Перкель, д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева
г. Кемерово

Хлорирование - наиболее экономичный и эффективный метод обеззараживания питьевой воды в сравнении с любыми другими известными методами. Хлорирование обеспечивает микробиологическую безопасность воды в любой точке распределительной сети в любой момент времени благодаря эффекту последействия. Все остальные методы обеззараживания воды, не исключая озонирование и ультрафиолет, не обеспечивают обеззараживающего последействия и, следовательно, требуют хлорирования на одной из стадий водоподготовки [1,2]. Одним из недостатков хлорирования воды является образование побочных продуктов – летучих галогенсодержащих соединений (ЛГС), большую часть которых составляют тригалометаны (ТГМ).

В г. Кемерово и Кемеровской области хлорирование остаётся основным методом обеззараживания питьевой воды. Это обуславливает необходимость контроля за содержанием ЛГС в питьевой воде, особенно, в период неблагоприятных эпидемиологических ситуаций, например, в период весеннего паводка.

ЛГС в питьевой воде определяли согласно ГОСТ 31951-2012 [3]. Методика предполагает определение массовой концентрации хлороформа, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана и основана на анализе равновесной паровой фазы методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Для подготовки пробы в емкость для газовой экстракции вносили 5 см³ пробы исследуемой воды. Емкость помещали в автоматический дозатор равновесного пара, где ее выдерживали 20 минут. Затем пробы равновесной паровой фазы шприцем вводили в хроматограф. Для анализа использовали газовый хроматограф «КристалЛюкс-4000М» с детектором электронного захвата. Капиллярная колонка ZB-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, производитель «Phenomenex». Условия хроматографирования: начальная температура колонки – 50 °С, нагрев со скоростью 5 град/мин до 75 °С, а затем 10 град/мин до 200 °С.

На рис.1 и 2 приведены градуировочная хроматограмма стандартного набора ЛГС и хроматограмма ЛГС в питьевой воде г.Кемерово.

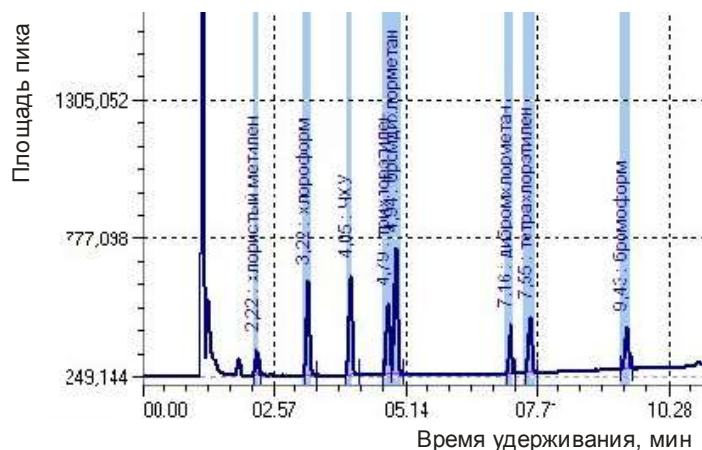


Рис.1. Хроматограмма стандартного набора ЛГС

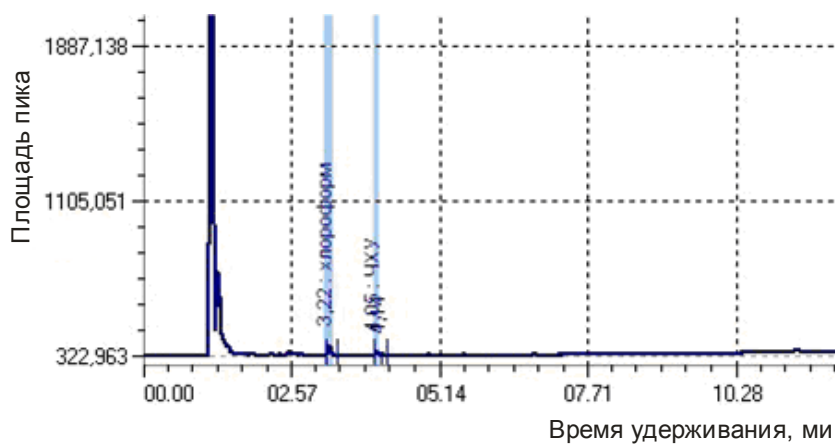


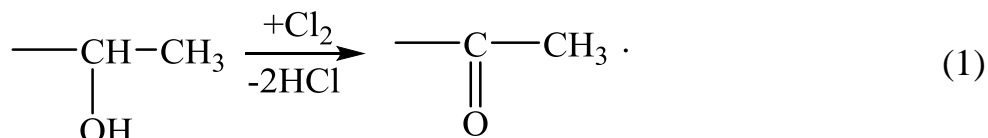
Рис.2. Хроматограмма ЛГС в питьевой воде г.Кемерово

Результаты обработки результатов определения ЛГС в питьевой воде городской сети г. Кемерово на протяжении 2015 г. приведены в таблице.

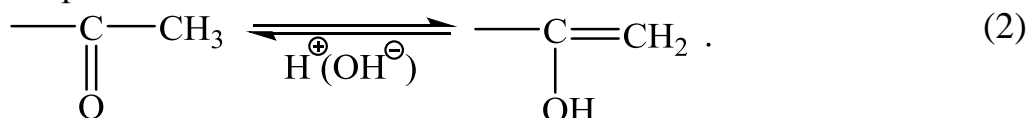
Месяц	Хлороформ, мг/дм ³	Четыреххло- ристый углерод, мг/дм ³	Бромдихлор- метан, мг/дм ³	Хлордибром- метан, мг/дм ³
январь	0,011	< 0,0006	0,0026	< 0,001
февраль	0,0053	< 0,0006	0,0024	< 0,001
март	0,007	< 0,0006	0,003	< 0,001
апрель	0,024	< 0,0006	0,0086	<0,001
май	0,004	< 0,0006	0,0009	< 0,001
июнь	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,001
июль	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	<0,001
август	0,0009	<0,0006	< 0,0008	< 0,001
сентябрь	0,002	<0,0006	< 0,0008	< 0,001
октябрь	0,012	< 0,0006	0,001	<0,001
ноябрь	0,018	< 0,0006	0,009	< 0,001
декабрь	0,0275	< 0,0006	0,0054	< 0,001

Из таблицы видно, что основным компонентом ЛГС питьевой воды г. Кемерово является хлороформ, содержание которого составляет около 90% от суммы ЛГС. Примерно на порядок в меньших количествах содержится в питьевой воде г. Кемерово бромдихлорметан. Содержание этих двух соединений даже в наиболее неблагоприятное время года ниже предельно допустимых концентраций (0,06 мг/дм³ – хлороформ [5] и 0,03 мг/дм³ – бромдихлорметан [4]). Концентрации четырёххлористого углерода и дибромхлорметана определить используемым методом не представляется возможным.

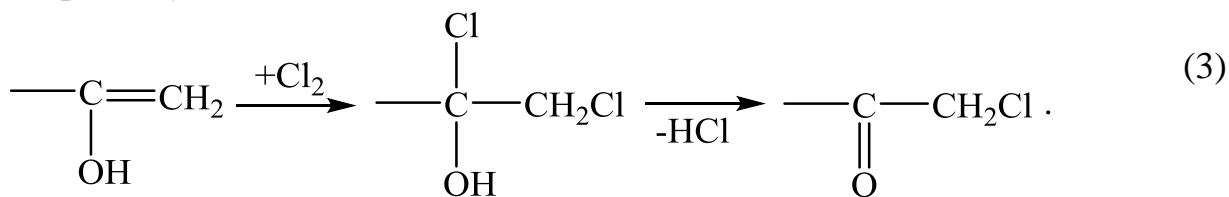
Образование хлороформа обычно связывают со взаимодействием хлора с веществами гуминовой природы [1]. Поскольку трудно представить, что хлороформ образуется по другим реакциям кроме галоформного расщепления [1], то гуминовые предшественники хлороформа должны содержать ацетильные группы, т.е. быть метилкетонами. В качестве предшественников метилкетонов могут быть и вторичные спирты с метильной группой. Последние способны окисляться хлором до метилкетонов:



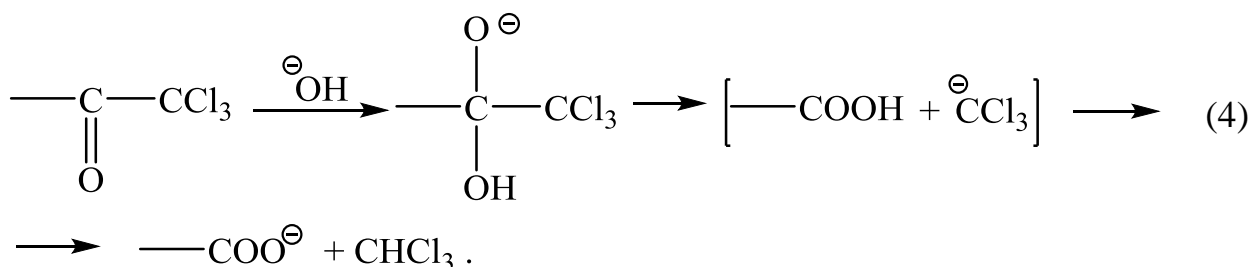
Метилкетоны в кислой, щелочной и с меньшей скоростью в нейтральной среде подвергаются енолизации:



Енольная форма метилкетона присоединяет молекулу хлора по двойной связи. Последующее отщепление хлористого водорода приводит моно- α -хлоркетону:



Введение моно- α -хлоркетона в реакции типа (2) и (3) приводит к α,α -дихлоркетону, а затем и к α,α,α -трихлоркетону, который в присутствии щелочи подвергается галоформному расщеплению с образованием хлороформа:



Можно предположить, что бромдихлорметан также образуется по реакциям типа (2)-(4). При этом на одной из стадий происходит не хлорирование,

а бромирование и необходимый для этого молекулярный бром образуется при окислении присутствующих в природной воде бромид-ионов молекулярным хлором:



В отличие от реакций (2) и (3) реакция (4) протекает только в щелочной среде. Известно [1], что при увеличении рН среды хлорирования от 7 до 9 выход хлороформа возрастает в 15 раз.

Из таблицы видно, что содержание хлороформа и бромдихлорметана в питьевой воде г. Кемерово подвержено сезонным колебаниям. Можно предположить, что увеличение содержания этих компонентов в весенне-осенний период и период паводка связано с необходимостью дополнительного увеличения количества хлорирующих агентов для обеззараживания воды. Существенно, что по содержанию ЛГС питьевая вода в г. Кемерово соответствует существующим стандартам.

Список литературы:

1. Кузубова Л.И., Кобрина В.Н. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналит. обзор / СО РАН, ГННТБ, НИОХ. - Новосибирск, 1996. - 132 с. - (Сер. "Экология". Вып. 42).
2. Гришков И.А., Козлов И.В., Харламова Т.А. Гипохлорит, хлор, раствор смеси оксидантов: обобщенный сравнительный анализ // Водоподготовка и канализация. – 2013. –7–8. – С. 22–31.
3. **ГОСТ 31951-2012.** Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией. [Текст]. – Введ. 2012-03.-12. – М.: Стандартинформ. 20с.
4. **СанПиН 2.1.4.1074-01** Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Утв. пост. №24 от 26.09.2001 (изм. от 28.06.2010 пост. №74)
5. **ГН 2.1.2.2280-07** Дополнения и изменения N 1 к гигиеническим нормативам ГН 2.1.5.1315-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования".